

Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7316064**

Nederland

[19] NL

[54] Werkwijze ter bereiding van divalente hydantoinering bevattende polymeren.

[51] Int.Cl²: C08G73/06.

[71] Aanvrager: Teijin Limited te Osaka, Japan.

[74] Gem.: Mr.Ir. L.B. Chavannes c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Bezuidenhoutseweg 105
's-Gravenhage.

[21] Aanvrage Nr. 7316064.

[22] Ingediend 23 november 1973.

[32] --

[33] --

[31] --

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 27 mei 1975.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(n) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzicht van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Aanvrager: Teijin Limited
OSAKA
Japan

Gemachtigde: Mr. Ir. L. B. Chavannes c.s. (Vereenigde Octrooibureaux)

Ingeroepen recht van voorrang: geen

Korte aanduiding: Werkwijze ter bereiding van divalente hydantoine-
ring bevattende polymeren.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter be-
reiding van polymeren die in hun hoofdketens divalente hydantoine
ringen bevatten. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking
op een werkwijze ter bereiding van polymeren die in hun hoofdketens
divalente hydantoine ringen volgens formule 4 van het formuleblad
bevatten, waarin R_1 een waterstofatoom of een monovalente organische
groep aangeeft, waarbij de ring aan de hoofdketen van het polymeer
is gebonden door de bindingen (1) en (3) of (2) en (3) en de resterend
10 binding (2) of (1) die niet aan de hoofdketen gebonden is, gebonden
is aan een waterstofatoom of een monovalente organische groep.

Sommige van dergelijke polymeren die divalente hydantoine
ringen in hun hoofdketens bevatten, zijn bekend vanwege hun ruime
toepasbaarheid zoals voor vernis voor elektrisch draad, vanwege hun
uitstekende hittestabiliteit, isolerende eigenschappen en betrekkelijk

7316064

Pa

hoge oplosbaarheid in polaire opl smiddelen (zie bijv. de Amerikaanse octrooischriften 3.397.253 en 3.448.170).

Een bekende methode ter bereiding van dergelijke hydantoine ring-bevattende polymeren wordt bijv. geillustreerd door formule 16 van het formuleblad. Deze methode omvat het in reactie brengen van difunktionele glycerinederivaten met diisocyanaat of een gemaskeerd diisocyanaat zoals een difenylurethaanderivaat.

In het algemeen zijn echter diisocyanaten moeilijk te hanteren vanwege hun hoge activiteit en giftigheid. Volgens de bovengenoemde methode moet bovendien een diaminecomponent eerst worden omgezet in een diisocyanaat door middel van een reactie met bijv. fosgeen en daarna in reactie worden gebracht met de difunktionele glycinederivaten. Aldus zijn niet alleen de toepasbare soorten diisocyanaten beperkt, maar kan evenmin een isocyanaatgroep-bevattende polyfunktionele verbinding die tegelijkertijd funktionele groepen bevat, die gemakkelijk in reactie trêden met de isocyanaatgroep, zoals bijv. carboxylgroepen en/of hydroxylgroepen worden toegepast. Volgens de gangbare methode zijn derhalve de toepasbare soorten isocyanaten aanzienlijk beperkt, hetgeen op zijn beurt zware beperkingen legt op de werkwijze ter bereiding van hydantoine ring-bevattende polymeren en dergelijke typen produkten.

Het is bijgevolg een hoofddoel van de uitvinding te voorzien in een nieuwe werkwijze voor het bereiden van homo- of copolymeren die divalente hydantoine ringen in hun hoofdketens bevatten (dergelijke homo- en copolymeren worden hierna aangegeven als hydantoine ring-bevattende polymeren) zonder gebruik van isocyanaten.

Het is een ander doel van de uitvinding te voorzien in een nieuwe werkwijze voor het gemakkelijk bereiden van niet alleen de verzchillende homo- of copolymeren waarin tenminste divalente organische groepen zijn verëengd door alleen divalente hydantoine ringen, maar ook ter bereiding van een zeer ruime verscheidenheid van homo- of copolymeren, waarin de organische groepen zijn verlengd door een binding naar keuze, zoals bijv. de carbamidebinding ($-\text{CO}-\text{NH}-$) de carbimidebinding ($-\text{N}^{\text{O}}-\text{CO}-$), de carbesterbinding ($-\text{CO}-$), de carbonaatbinding ($-\text{OCO}-$), de ureumbinding ($-\text{NH}-\text{C}^{\text{O}}-\text{NH}-$), de urethaan-

7316064

binding $(-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{O}}}-)$ n de hydantoineringen, met betrekkelijke eenvoudige apparatuur. Ander doeleinden en voordelen van de uitvinding zullen duidelijk worden aan de hand van de volgende beschrijving.

5 Deze doeleinden en voordelen van de uitvinding worden bereikt door onderling in reactie te brengen

(1) polyfunktionele glycinederivaten volgens formule 1 van het formuleblad, die tenminste een glycineresidu (G) bevatten, in welke formule 1 Z een (a+b) valente organische groep betekent, a een positief getal is van 1-6, b een positief getal is van 0-5, waarbij (a+b) een positief getal is van 2-6, A een glycineresidu (G) naar keuze is met de formule 6 van het formuleblad, waarin R₁ een waterstofatoom of een monovalente organische groep, en X een groep gekozen uit -OR', -SR', -NHR' en -N(R')₂ is, (R' betekent een waterstofatoom of een monovalente organische groep), waarbij het residu aan de organische groep (Z) gebonden is hetzij door de binding (-) (1) of (2), waarbij de andere binding gebonden is met een waterstofatoom of een monovalente organische groep, en

20 B tenminste een reactieve groep (B) is gekozen uit de groep, bestaande uit: (B-1) primaire aminogroepen (-NH₂), (B-2) hydroxylgroepen (-OH), (B-3) carboxylgroepen of estergroepen daarvan met de formule YOOC- (Y betekent een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofresidu) en (B-4) een carbonzure anhydridegroep die gebonden is met de twee naburige koolstofatomen van de organische groep (Z) en funktionele derivaten van deze groepen,

25 (2) in tenminste de gelijktijdige aanwezigheid van een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (formule 2), indien B in de bovengenoemde formule (1) die het polyfunktionele glycinederivaat aanduidt een reactieve groep betekent anders dan de primaire aminogroep (B-1), d.w.z. (B-2), (B-3) of (B-4), waarbij de polyfunktionele verbinding tenminste een funktionele groep (F) bevat die in reactie kan treden met B (B-2, B-3 of B-4) alsmede tenminste een primaire aminogroep (-NH₂), met

30 (3) een diarylcarbonaat (formule 3), waarin ϕ en ϕ' hetzelfde of verscheidend kunnen zijn en elke monovalente aromatische groep

7316064

betekenen, onder vorming van (4) polymeren die in hun hoofdketens de hydantoïne groepen volgens formule 4 bevatten, waarin de betekenissen van R_1 en de bindingen (1), (2) en (3) identiek zijn aan die gegeven voor de formule 4 in het begin.

5 Als boven aangegeven moeten wanneer (i) B een reactieve groep is anders dan de primaire aminogroep (B-1), d.w.z. (B-2) een hydroxylgroep, (B-3) een carboxylgroep volgens de formule of een
10 estergroep daarvan, YOOC- (Y betekent een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofresidu) en/of (B-4) een carbonzuuranhydridegroep, die de twee naburige koolstofatomen van de organische groep (Z) verbindt en een functioneel daarvan afgeleide groep, tenminste de drie
15 volgende componenten (a) de polyfunktionele glycinederivaten (formule 1), (b) de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (formule 2) en (c) het diarylcarbonaat (formule 3) met elkaar in
20 reactie worden gebracht. Wanneer echter (ii) B in de formule 1 een primaire aminogroep betekent behoeven slechts twee van de bovengenoemde componenten, d.w.z. (a) het polyfunktionele glycinederivaat (formule 1) en (c) het diarylcarbonaat (formule 3) onderling in
reactie worden gebracht, waarbij de aanwezigheid van de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (formule 2) niet
essentieel is.

In wezen vindt de reactie volgens de uitvinding plaats tussen de glycinerest (G), de primaire aminogroep en het diarylcarbonaat (formule 3) onder vorming van hydantoïne ringen (formule 4) volgens
25 het reactieschema A van het formuleblad, waarin R_1 en de bindingen (1), (2) en (3) dezelfde betekenissen hebben als eerder gegeven, en de driehoeken de actieve plaatsen aangeven, en de aldus gevormde hydantoïne ringen in de hoofdketen van het polymeer treden.

Aldus is de gelijktijdige aanwezigheid van een primaire
30 aminogroep met de glycinerest (G) en het diarylcarbonaat (formule 3) in het reactiesysteem volgens de uitvinding essentieel voor de vorming van hydantoïne ringen. Wanneer de polyfunktionele glycinederivaten (formule 1) zowel de glycinerest (G) en de primaire aminogroep (B-1) bevatten, is het aldus mogelijk hydantoïne ring-bevattende polymeren
35 te vormen door de reactie van de glycinederivaten (formule 1) en het

7316064

diarylcarbonaat (formule 3) alleen. Anders is het nodig tenminste en
divalente polyfunktionele verbinding (formule 2) die primaire amino-
groepen bevat aan het reaktiesysteem toe te voegen teneinde de weder-
zijdse omzetting van tenminste de drie componenten, d.w.z. de poly-
funktionele verbinding (formule 2), de polyfunktionele glycinederivaten
(formule 1) en het diarylcarbonaat (formule 3) te bewerken ter vorming
van de hydantoïne ring alsmede om de polymerisatiereactie voor de van
de drie componenten te vormen verbinding te bevorderen.

De uitdrukking polyfunktioneel wordt hier gebruikt om
aan te geven dat de verbinding 2-6 funktionele groepen bezit, d.w.z.
groepen die onder de reactieomstandigheden van de uitvinding in
reactie kunnen treden, als aangegeven door de som (1+b) in bijv. de
vorige formule 1, die een positief getal is van 2-6.

Als polyfunktionele glycinederivaten gedefinieerd door
formule 1 wordt tenminste bij voorkeur een polyfunktioneel glycine-
derivaat toegepast, gekozen uit de volgende groepen:

(I-1) polyfunktionele verbindingen die elk tenminste twee glycine-
resten (G) bevatten (in dit geval is b gelijk aan nul in de
formule 1 en a een positief getal van 2-6);

(I-2) polyfunktionele verbindingen die elk tenminste een glycinerest
(G) en tenminste een primaire aminogroep in het molecuul (I-2) be-
vatten (wat betreft formule 1 is A de glycinerest (G) en B de
primaire aminogroep (B-1)); en

(I-3) polyfunktionele verbindingen die elk tenminste een glycinerest
(G) en tenminste een reactieve groep bevatten gekozen uit:

(a) een hydroxylgroep

(b) een carboxylgroep of estergroep daarvan, voorgesteld door de formu-
le YOOOC- (Y betekent een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstof-
rest), en

(c) een carbonzuuranhydridegroep en een funktioneel daarvan afgeleide
groep, die verbonden is met de twee naburige koolstofatomen van de
organische groep (Z).

In het geval van (1-3) is A in de formule de glycine-
rest (G); en B een reactieve groep die (B-2) (B-3) of (B-4) kan zijn,
maar geen primaire aminogroep (B-1).

Wat betreft de primaire aminogroep-bevattende polyfunk-

7316064

tionele verbindingen (formule 2) heeft tenminste een van de volgende groepen de voorkeur:

(II-1) polyaminen die elk in hun moleculen tenminste twee primaire aminogroepen bevatten;

5 (II-2) aminohydroxylverbindingen die tenminste elk in hun molecuul een primaire aminogroep en tenminste een hydroxylgroep bevatten en

(II-3) aminocarbonzuurderivaten die elk in hun molecuul tenminste een primaire aminogroep en tenminste een carboxylgroep of een estergroep daarvan volgens de formule $YOO\text{C-}$ (Y betekent een waterstofatoom of
10 een monovalente koolwaterstofresidu) bevatten (II-3).

Sommige van de voorkeursverbindingen volgens de werkwijze zullen nader worden toegelicht.

(Type 1),

15 De glycineresten weergegeven door de formule G kunnen in de twee soorten (Ga) en (Gb) worden verdeeld (zie formuleblad).

De glycineresten voorgesteld door deze formules zijn aan de organische groepen gebonden door de als boven weergegeven vrije bindingen.

20 Bijgevolg kunnen voorkeursvoorbeelden van de polyfunktionele glycinederivaten die in de uitvinding worden toegepast worden weergegeven door de formule I-1a en I-1b van het formuleblad, waarin R een r-valente organische groep is, R_1 en X dezelfde betekenissen hebben als reeds gedefinieerd voor de formule G van het formuleblad,
25 R_2 een waterstofatoom of een monovalente organische groep betekent en r een positief getal is van 2-6, en een verbinding volgens formule I-1b van het formuleblad, waarin R, R_1 , r en X dezelfde betekenissen hebben als volgens de formule I-1a van het formuleblad en R_3 een waterstofatoom of een monovalente organische groep betekent.

30 Volgens het type 1 van de uitvinding wordt tenminste een van de polyfunktionele glycinederivaten volgens de formules I-1a of I-1b van het formuleblad onder verhitting in reactie gebracht met tenminste een van de polyamines volgens de formule (2-1), waarin R' een S-valente organische groep en S een positief getal van 2-6 is, en
35 diarylcarbonaat volgens formule 3 van het formuleblad, waarin ϕ en ϕ' de reeds eerder gegeven betekenis hebben, waarbij het molgetal van

7316064

het diarylcarbonaat tenminste gelijk is aan r of S, welke het minst is van de twee. Door deze reactie kunnen de polymeren die divalente hydantoineringen volgens de formules (4-1) f (4-2) bevatten, in welke formules R_1 , R_2 en R_3 de reeds eerder gegeven betekenissen hebben, worden verkregen.

In de bovenstaande reactie volgens type 1 volgens de werkwijze van de uitvinding wordt het molgetal van de glycinerest (Ga) of (Gb) in de formule (I-1a) of (I-1b) nagenoeg gelijk gemaakt aan dat van het primaire amine in het polyamine volgens formule (2-1) en tevens wordt het molgetal van het diarylcarbonaat (3) dat tenminste gelijk is aan dat van de glycinerest (Ga) of (Gb) toegepast teneinde de wederzijdse reactie van de drie componenten, d.w.z. de polyfunktionele glycinederivaten (I-1a) of (I-1b), het polyamine (2-1) en het diarylcarbonaat (3) te bewerken onder vorming van de eerder aangegeven hydantoinering-bevattende polymeren.

In de voorkeursuitvoeringen is r in de formule 1-1a of 1-1b een positief getal van 2-4, in het bijzonder 2. Wanneer r 3 of meer is, verkrijgen de gevormde hydantoine ring-bevattende polymeren een netwerk of verknoopte structuur en wanneer r gelijk is aan 2, een nagenoeg lineaire structuur.

In de onderhavige werkwijze volgens type 1, in het bijzonder dat volgens type I-1 als hierna te beschrijven worden gunstige resultaten verkregen.

(Type I-1)

Volgens type I-1 worden

(1) bis-glycinederivaten volgens formule (1-4) waarin R_1 , R_2 en X de reeds gedefinieerde betekenissen hebben volgens formule (I-1a) en R_9 een divalente organische groep is, of een verbinding volgens (1-5), waarin R_1 , R_3 en X de reeds eerder gegeven betekenissen hebben volgens formule (1-1b) en R_9 de betekenis heeft als gegeven voor formule (1-4),

(2) een diamine volgens de formule (2-1a), waarin R_{10} een divalent organische groep betekent en

(3) een diarylcarbonaat volgens de formule (3), waarin ϕ en ϕ' de reeds eerder gegeven betekenissen hebben, onderling in

7316064

reactie gebracht onder verhitting, onder vorming van praktisch lineaire hydantoinering-bevattende polymeren, die samengesteld zijn uit de repeterende structurele eenheden volgens de formules (4-3) of (4-4), waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_9 en R_{10} de reeds eerder gegeven betekenissen hebben.

In het bovenaangegeven type werkwijze (I-1) worden, zoals eerder aangegeven, nagenoeg equimolaire hoeveelheden van de bis-glycine-derivaten volgens de formules (1-4) of (1-5) en het diamine volgens formule (2-1a) toegepast en wordt het diarylcarbonaat (formule 3) met een molgetal tenminste tweemaal dat van de bis-glycine-derivaten toegepast om gunstige resultaten te verkrijgen.

(Type 2)

Een andere voorkeursuitvoering van de werkwijze kan als type 2 worden beschreven. In deze werkwijze worden glycine-derivaten volgens de formule (1-2a), waarin R_1 en R_2 elk een waterstofatoom of een monovalente organische groep zijn, R_9 een $(m + 1)$ valente organische groep is, l en m elk een positief getal zijn van 1-5, waarbij de som van $l + m$ een positief getal van 2-6 is en X dezelfde betekenis heeft als aangegeven bij formule G of formule (1-2b), waarin R_1 , R_9 , X , m en l de eerder aangegeven betekenissen hebben en R_3 een waterstofatoom of een monovalente organische groep voorstelt, onder verhitting in reactie gebracht met het diarylcarbonaat volgens formule 3, waarin ϕ en ϕ' de eerder gegeven betekenissen hebben, waarbij het molgetal tenminste gelijk is aan l en m , welke de minste is van de twee (indien l gelijk is aan m , wordt vanzelfsprekend het molgetal van het diarylcarbonaat gelijk aan elk van beide), onder vorming van polymeren die divalente hydantoine ringen in de hoofdketens bevatten, die kunnen worden uitgedrukt door de formules (4-1) of (4-2), waarin R_1 , R_2 en R_3 de reeds eerder gegeven betekenissen hebben. In het bovengenoemde type 2 werkwijze zijn zowel de glycinerest (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroep aanwezig in de polyfunktionele glycine-derivaten (1-2a) of (1-2b). Bijgevolg gaat de polymerisatie in de vorm van hydantoine ringen (4-1) of (4-2) voort zonder toevoeging van een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (formule 2).

In de bovenbeschreven reactie bevat, indien 1 groter is

7316064

dan m, het polymeer produkt glycineresten (Ga) of (Gb). Aldus kan het gevormde oligomeer of polymeer met een geschikte polymersisatiegraad als eindprodukt worden gebruikt of indien gewenst kan de glycinerest (Ga) of (Gb) verder in een andere vorm worden omgezet of verder in reactie worden gebracht met de primaire aminogroep-bevattende verbinding en diarylcarbonaat (3) ter vorming van hydantoine ringen.

Op soortgelijke wijze worden, wanneer m groter is dan 1, hydantoine ring-bevattende polymeren die tevens primaire aminogroepen bevatten verkregen, die als zodanig voor het beoogde eindgebruik kunnen worden toegepast of verder in een andere gewenste vorm omgezet.

Indien m gelijk is aan 1 zijn daarentegen de glycinerest (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroep in het glycinederivaat nagenoeg equimolair en nemen nagenoeg al deze groepen deel aan de vorming van hydantoine ringen (4-1) of (4-2) door de reactie met het diarylcarbonaat (3). Het ligt voor de hand dat het tevens mogelijk is in de voornoemde gevallen van 1 m of m 1 alle glycineresten (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroepen in het reaktiesysteem te laten deelnemen in de hydantoine ring-vormende reactie, door kwantitatief de aanvangssamenstelling van het reaktiesysteem in te stellen om de glycineresten (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroepen nagenoeg equimolair te maken.

Het type 2 werkwijze als boven beschreven is een polymerisatiemethode die daardoor gekenmerkt wordt dat de polyfunktionele glycinederivaten (1-2a) of (1-2b) zowel de glycinerest (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroep in hun moleculen bevatten, waarbij na reactie met het diarylcarbonaat (3) de glycineresten en de primaire aminogroepen zelf-condenserende hydantoineringen vormen en tegelijkertijd polymerisatie ondergaan. Een dergelijke methode om de hydantoine ring-bevattende polymeren te maken is geheel onmogelijk met de bekende methoden die gebruik maken van isocyanaten, omdat het isocyanaat in reactie treedt met de amino- of iminogroepen in de resten van de glycinederivaten.

Het is tevens een in het oog vallend voordeel gemeenschappelijk aan de werkwijzen volgens type 1 (met inbegrip van type

7316064

I-1) en type 2 (met inbegrip van het later te beschrijven type II-2) dat onder goede regeling hydantoïne ring-b vattende polymeren met een hoge polymerisatiegraad kunnen worden bereid door maatregelen zoals bijv. het instellen van de molgetallen van de toe te passen polyfunktionele glycinederivaten en polyaminen of door het instellen van de verhouding van r tot S (type 1 werkwijze); of door het instellen van de verhouding van 1 tot m, of door verder andere polyaminen of polyglycinen toe te voegen, enz. (type 2 werkwijze); ter regeling van de verhouding van het totale molgetal van de glycineresten die in het reaktiesysteem aanwezig zijn ten opzichte van die van de primaire aminogroepen. Des te dichter bijv. de totale molgetallen van de glycinerest (Ga) of (Gb) en de primaire aminogroepen bij elkaar liggen, des te groter wordt de polymerisatiegraad van het produkt. Anderszins is des te groter het verschil tussen de twee is des te lager de polymerisatiegraad.

Aldus kunnen volgens de beschreven werkwijzen van typen 1 en 2 hydantoïne ring-bevattende polymeren of oligomeren met de gewenste polymerisatiegraad worden gevormd, die onmiddellijk als zodanig voor eindgebruik gereed zijn of die, indien gewenst, in elk stadium naar keuze verder kunnen worden omgezet in polymeren met een hogere polymerisatiegraad.

De werkwijzen volgens type 2 worden bij voorkeur uitgevoerd met dergelijke glycinederivaten (1-2a) of (1-2b) waarin de som van $1 + m$ 2-4, in het bijzonder 2 of 3 is. Inter alia vormen, wanneer l en m gelijk zijn aan 1 dergelijke difunktionele glycinederivaten die in reactie zijn gebracht met het diarylcarbonaat (3), nagenoeg lineaire zelf-condenserende hydantoinering-bevattende polymeren onder, waardoor zeer voordelige resultaten worden verkregen. Een dergelijke uitvoering zal hierna worden beschreven met de type 2-2 werkwijze.

(Type 2-2).

In deze uitvoeringsvorm volgens de uitvinding worden de glycinederivaten volgens formule (I-6) waarin R_1 , R_2 en R_9 en X dezelfde betekenissen hebben als die voor formule (I-4) en volgens formule I-7, waarin R_1 , R_3 , R_9 en X dezelfde betekenissen hebben als di, voor formule I-5, onder verhitting in reakti gebracht met

7316064

tenminste een equimolaire hoeveelheid van het diarylcarbonaat volgens formule 3, waarin ϕ en ϕ' de reeds gegeven betekenissen hebben, onder vorming van de nagenoeg lineaire hydantoïne ring-bevattende polymeren, die samengesteld zijn uit de repeterende structurele eenheden volgens de formules 4-5 of 4-6, in welke formules R_1 , R_2 , R_3 en R_9 de reeds gegeven betekenissen hebben.

De kenmerkende maatregelen en voordelen van dit type 2-2 werkwijze zijn als beschreven voor het andere type 2 werkwijze.

(Type 3)

Nog een andere voorkeursuitvoering van de uitvinding kan worden beschreven als een type 3 werkwijze, waarin

(1) de polyfunktionele glycinederivaten (1-3a) of (1-3b), waarin in (1-3a) R_1 , R_2 , R_8 , X, m en l dezelfde betekenissen hebben als die in formule I-2a en B' tenminste een reactieve groep is gekozen uit de groepen bestaande uit (a) een hydroxygroep, (b) $YOOCC-$ waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest is en (c) een carbonzuuranhydridegroep, gebonden met de twee naburige koolstofatomen door de organische groep R_8 of een functionele derivaat van deze groep, en waarin in formule 1-3b R_1 , R_3 , R_8 , X, m en l dezelfde betekenissen hebben als die voor formule 1-2b en B' dezelfde betekenis heeft als die voor formule 1-3a, in reaktie worden gebracht met (2) tenminste een primaire aminogroep-bevattende, polyfunktionele verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit (2-1) polyaminen, die tenminste twee primaire aminogroepen bevatten, (II-2) aminohydroxylverbindingen, die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een hydroxylgroep bevatten en (II-3) aminocarbonzuurderivaten, die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een van de groepen volgens de formule $YOOCC-$ bevatten waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest is en (3) een diarylcarbonaat volgens formule 3, waarin ϕ en ϕ' hetzelfde of verschillend zijn en elk een monovalente aromatische groep weergeeft, waarbij het molgetal tenminste gelijk is aan dat van de glycinerest [in de voorafgaande formules (1-3a) of (1-3b)] of dat van de primaire aminogroepen in de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (2-1, 2-2, 2-3), welk het minst is van de twee,

7316064

- (4) onder verhitting ter vorming van
(5) de polymeren die in hun hoofdketens divalente hydantoïne ringen met de reeds gegeven formules (4-1) of (4-2) bevatten.

De som van $m+1$ in de voorgaande formules (1-3a) of (1-3b) is bij voorkeur 2-4, in het bijzonder 2. In het genoemde type 1 werkwijze kunnen met voordeel de glycinderivaten, waarin r 2 is gelijktijdig worden toegepast met niet meer dan 40 mol % daarvan, in het bijzonder niet meer dan 20 mol % daarvan van een ander glycinderivaat waarvan r 3 is. Ook in de type 2 en type 3 werkwijzen kan de eerste component waarvan $(m+1)$ gelijk is aan 1 gelijktijdig worden toegepast met niet meer dan 40 mol%, in het bijzonder 20 mol% daarvan van een ander glycinderivaat waarvan $(m+1)$ 3 is, ter vorming van hydantoïne ring-bevattende polymeren.

In de type 3 werkwijze, waarbij de polyfunktionele glycinderivaten volgens de formules (1-3a) of (1-3b) die reactieve groepen anders dan de primaire aminogroepen bevatten (d.w.z. B-2, B-3 of B-4) en de glycineresten (Ga) of (Gb), hebben in het bijzonder de hierna aan te geven uitvoeringen volgens types 3-1 en 3-2 de voorkeur.

(Type 3-1).

(1) De glycinderivaten volgens formule (1-8) of (1-9), waarin R_1 , R_2 , R_9 , Y en X de reeds gegeven betekenissen hebben,

(2) tenminste een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding gekozen uit de groep bestaande uit een diamine volgens formule (2-1a), waarin R_{10} een divalente organische groep is en een aminohydroxylverbinding volgens de formule (2-2a), waarin R_{10} dezelfde betekenis heeft als die gegeven in formule (2-1a) en

(3) een diarylcarbonaat volgens de formule 3, waarin ϕ en ϕ' de reeds weergegeven betekenissen hebben,

(4) worden onderling in reactie gebracht

(5) ter vorming van nagenoeg lineaire hydantoïne ring-bevattende copolymeren.

(Type 3-2)

(1) De glycinderivaten volgens de formules (1-10) of (1-11), waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_9 en X de reeds g gegeven betekenissen

7316064

h bben,

(2) de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionel
verbindingen volgens formule (2-3a) of (2-2a), waarin Y en R₁₀ de
reeds gegeven betekenissen hebben,

5 (3) een diarylcarbonaat volgens de formule 3, waarin
φ en φ' de reeds gegeven betekenissen hebben,

(4) worden onderling in reactie gebracht.

(5) onder vorming van nagenoeg lineaire hydantoine
ring-bevattende copolymeren.

10 De werkwijze volgens type 3 (met inbegrip van de types
3-1 en 3-2) volgens de uitvinding wordt daardoor gekenmerkt dat de
polyfunktionele glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) naast tenminste een
glycinerest (Ga) of (Gb) tenminste een reactieve groep (B') bevatten,
gekozen uit de groepen als aangegeven door de formules (I-3a) of
15 (I-3b):

(a) een hydroxylgroep

(b) een carboxylgroep of een estergroep daarvan, en

(c) een carbonzuuranhydridegroep of funktionele derivat

daarvan.

20 Volgens de type 3 werkwijze is het nodig tenminste een
primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2) te
gebruiken naast de glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) en het diaryl-
carbonaat. Als een dergelijke aminogroep-bevattende polyfunktionele
verbinding (II) wordt de verbinding gebruikt die

25 (i) tenminste twee primaire aminogroepen of

(ii) tenminste een primaire aminogroep en tenminste een
funktionele groep (E) die geen primaire aminogroep is en die in reak-
tie kan treden met de reactieve groep (B') in de formule (1-3a) of
(1-3b) bevat.

30 Voorkeursvoorbeelden van de funktionele groep (E)

omvatten:

(E-1) een hydroxylgroep,

(E-2) een carboxylgroep of estergroepen daarvan volgen

de formule YOOC- (Y is een waterstofatoom of een monovalente kool-
35 wat rstofrest) en

7316064

(E-3) een carbonzuuranhydridegroep die gebonden is aan twee naburig koolstofatomen of funktionele derivaten van deze groep.

In het bijzonder hebben de voorkeur (E-1) of (E-2) d.w.z. de hydroxylgroep, de carboxylgroep en estergroepen daarvan.

5 In dergelijke type 3 werkwijzen volgens de uitvinding treedt het diarylcarbonaat niet alleen in reactie met de glycine-resten (Ga) of (Gb) in de polyfunktionele glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) en de primaire aminogroep in de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (2-1, 2-2, 2-3, 2-1a of 2-2a) onder
10 vorming van de hydantoïne ring, maar treedt deze ook in reactie met de carboxylgroep of estergroep daarvan in de genoemde glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) en/of de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2-3 of 2-3a) onder vorming van een in hoge mate actieve arylester ($\phi\text{OOC-}$ of $\phi'\text{OOC-}$). Vermoedelijk treedt tevens het diaryl-
15 carbonaat (3) in reactie met de primaire aminogroep in de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2-1, 2-2 of 2-3) onder vorming van arylurethaan ($\phi\text{OOC-NH-}$), dat een grotere activiteit ten toon spreidt dan de primaire aminogroep met bijv. de carboxyl-groep.

20 Derhalve vertonen in de type 3 werkwijze, bijv. de carboxylgroepen of de estergroepen daarvan in de glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) en/of de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (2-1, 2-2 of 2-3) een verhoogde activiteit onder versnelling van de vorming van de carbamidebinding ($-\text{CONH-}$) of
25 carbesterbinding ($-\text{CO-}$) door de reactie met een primaire aminogroep of hydroxylgroep. Gelijktijdig wordt de reactiviteit van de primaire aminogroepen op soortgelijke wijze verhoogd door de vorming van het bovengenoemde arylurethaan, hetgeen verder met voordeel de vorming van de carbamidebinding versnelt.

30 Indien het diarylcarbonaat (3) aan het reactiesysteem wordt toegevoegd in een overmaat ten opzichte van de vereiste hoeveelheid voor de vorming van de hydantoïne ring en tevens een overmaat primaire aminogroepen meer dan vereist is voor de hydantoïne ring-vorming in het systeem aanwezig is, zal de overmaat diaryl-
35 carbonaat in reactie treden met de overmaat primaire aminogroepen

7316064

alsmede de hydroxylgroepen om bij te dragen in de vorming van de ureum-binding ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$) en urethaanbinding ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$).

Wanneer daarentegen de glycinederivaten (1-3a) of (1-3b) en/of de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2) de voornoemde carbonzure anhydridegroep bevatten, of funktionele derivaten van deze groep, verloopt de reactie van dergelijke groepen met de primaire aminogroepen zeer gemakkelijk onder vorming van een carbimidebinding, en derhalve is het niet nodig in het bijzonder een overmaat diarylcarbonaat (3) toe te passen om de reactie te versnellen. In dat geval kan echter tevens het diarylcarbonaat worden toegepast als een dehydraterend middel voor het water dat als nevenprodukt bij de carbimidebinding wordt gevormd.

Aldus wordt bij het uitvoeren van de type 3 werkwijze de hoeveelheid van het toegepaste diarylcarbonaat (3) bij voorkeur bepaald onder in aanmerking nemen van de werking van het diarylcarbonaat (3). Wanneer bijv. de vorming van een hydantoinering-bevattend polymeer door de hydantoïne ring-vorming, alsmede de carbamide-binding ($-\text{CONH}-$) of carbesterbinding ($-\text{COO}-$) is beoogd, wordt de polymerisatiereactie met voordeel voortgezet onder gebruik van een molgetal van het diarylcarbonaat (3) dat tenminste gelijk is aan het totale molgetal van glycineresten plus carboxylgroepen die deelnemen aan de vorming van de ringen en de bindingen.

Zoals reeds aangegeven treedt het diarylcarbonaat met de primaire aminogroepen in reactie onder vorming van arylurethaan. Het arylurethaan kan verder in reactie treden met de bovengenoemde carbonzure anhydridegroep, of de funktionele derivaten van deze groep, onder vorming van de carbimidebinding. Tevens kan het diarylcarbonaat een carbonaatbinding vormen tezamen met een hydroxylgroep.

Volgens de uitvinding kunnen derhalve naar keuze zeer vele geschikte typen hydantoïne ring-bevattende polymeren naargelang van het beoogde gebruik van het produkt worden gevormd onder toepassing van de bovengenoemde type 3 werkwijzen, die niet alleen de hydantoïne ringen maar tevens verschillende typen bindingen zoals carbamide-, carbester-, carbimide-, carbonaat-, ureum- en urethaanbindingen bevatten.

7316064

Andere typen copolymerisatie

Als bovenvermeld kunnen via het type 3 werkwijze volgens de uitvinding een zeer grote verscheidenheid van hydantoïne ring-bevattende polymeren worden bereid die niet alleen hydantoïne ringen maar tevens tenminste een carbamide-, carbester-, carbimide-, carbonaat-, ureum- en urethaanbinding bevatten. Het ligt voor de hand, dat een dergelijk polymeer indien gewenst twee of meer typen van dergelijke bindingen kan bevatten, die hierna zullen worden aangegeven als de binding (α). Volgens de uitvinding is het verder tevens mogelijk om in de polymeerprodukt tenminste een type binding (α) te introduceren, gekozen uit de groep bestaande uit carbamide, carbester, carbimide, carbonaat, ureum en urethaanbindingen of het aantal van dergelijke bindingen (α) te verhogen, door toepassing van de hierna aan te geven type 4 uitvoering, niet alleen met betrekking tot de type 3 werkwijze, maar ook tot de type 1 en type 2 werkwijzen. Het is vanzelfsprekend dat na de introductie van dergelijke bindingen het tevens mogelijk wordt nieuwe segmenten (of polymeren) te intriduceren (of copolymeriseren) in of met de polymeren.

(Type 4)

Volgens de type 4 werkwijze worden

(1) hetzij de polyfunktionele glycinederivaten (1 of 1-2a) en het diarylcarbonaat (3) onderling in reactie gebracht of worden de polyfunktionele glycinederivaten (1 of 1-2a, 1-3a, of 1-3b), de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2 of 2-1, 2-2 of 2-3) en het diarylcarbonaat onderling in reactie gebracht,

(2) ter vorming van polymeren die in hun hoofdketens divalente hydantoineringen (4-1 of 4-2) bevatten, welke werkwijze alle drie de typen 1, 2 en 3 variaties omvat en

(3) waarbij in een keuzetrap voor de voltooiing van de polymerisatiereactie tenminste een polyfunktionele verbinding (5) die 2-6 funktionele groepen bevat, gekozen uit de groep bestaande uit

(a) de carboxylgroep met de formule $YOOOC-$ (Y is een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest) en estergroepen daarvan,

(b) een carbonzuuranhydridegroep die de twee naburige koolstofatomen verbindt en de funktionele derivaten van deze groepen.

en

7316064

(c) een hydroxylgroep

aan het polymerisatiereakti systeem dat moet worden gecopolymeriseerd wordt toegevoegd. Aldus kunnen copolymeren worden verkregen die zowel de divalente hydantoine ringen alsook tenminste een type van de bovenvermelde binding (α) in de hoofdketens kunnen bevatten.

Als dergelijke polyfunktionele verbindingen (5) zijn in het bijzonder geschikt verbindingen die 2-4 funktionele groepen van het aangegeven type bevatten, inter alia, 2 funktionele groepen.

Aldus zijn in het bijzonder de difunktionele verbindingen volgens de formule (5-1) met gunstige resultaten gebruikt, in welke formule Q' een divalente organische groep, D tenminste een reactieve groep is gekozen uit de groep bestaande uit

(a) een carboxylgroep met de formule $YOO-$ (Y is een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest) en derivaten van deze groepen,

(b) een carbonzuuranhydridegroep die de twee naburige koolstofatomen in de divalente organische groep (Q') verbindt en funktionele derivaten van deze groepen, en

E tenminste een groep is gekozen uit de bovengenoemde (a) carboxylgroep en de funktionele derivaten daarvan, (b) een carbonzuuranhydridegroep en funktionele derivaten daarvan en (c) een hydroxylgroep.

Volgens de uitvinding kunnen polymeren die hydantoine ringen en de binding (α) bevatten met grotere mogelijkheden en variaties dan verkrijgbaar met de typen 3 werkwijze worden verkregen door toepassing van de copolymerisatiemerkwijze volgens type 4.

Dergelijke typen 4 werkwijzen worden bij voorkeur uitgevoerd door reeds genoemde werkwijzen volgens type 1-1, 3-1 en 3-2, in het bijzonder 3-1 en 3-2 in de gelijktijdige aanwezigheid van tenminste een difunktionele verbinding (5-2) door te voeren, gekozen uit de groep bestaande uit:

(i) een organisch dicarbonzuur of funktionele derivaten daarvan,

(ii) organische tricarbonzure mono-anhydriden en funktionele derivaten daarvan,

7316064

(iii) organische tetracarbonzuren di-anhydriden en funktionele derivaten daarvan,

(iv) organische hydroxycarbonzuren en funktionele derivaten daarvan en

(v) organische monohydroxydicarbonzuuranhydriden en funktionele derivaten daarvan.

Tot dusver is de vorming van hydantoine-ring-bevattende polymeren volgens de uitvinding beschreven met betrekking tot

(1) de werkwijze voor het in reactie brengen van de funktionele glycinederivaten (I) met diarylcarbonaat (3),

(2) de werkwijze voor het in reactie brengen van de funktionele glycinederivaten (I) met primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (II) en diarylcarbonaat (3) en

(3) de modificatie van de bovengenoemde werkwijzen (1) of (2) waarin een andere funktionele verbinding (5) wordt toegevoegd en geopolymeriseerd.

Volgens de uitvinding is het tevens mogelijk verschillende polymeren te bereiden die hydantoine ringen in hun hoofdketens bevatten, gelijk aan de produkten van de bovengenoemde werkwijzen, door eerst hydantoine-bevattende verbindingen te vormen die tevens tenminste twee reactieve groepen (B) bevatten die elk van de groepen (B-1), (B-2), (B-3) en (B-4) toegelicht in formule (1), of derivaten daarvan kunnen zijn met de bovengenoemde arylester- $(\phi\text{OOC-})$ of arylurethaangroepen als eindstandige groepen, via de werkwijzen van (1) en (2) als bovengenoemd, (bijv. de reeds beschreven typen 1, 2 en 3 werkwijzen); en deze verbindingen daarna in reactie te brengen met de polyfunktionele verbindingen (5).

Volgens de uitvinding kunnen bijzonder geschikte polymeren worden bereid via de tot dusver beschreven uitvoeringen, bijv. die met een zeer hoge hydantoine ringsegmentconcentratie zoals polyhydantoinen verkregen door de bovengenoemde type 1-1 of 2-1 werkwijzen, alsmede copolymeren met een lage hydantoine ringconcentratie gevormd door de toepassing van type 4 werkwijze. Het heeft daarnaast de voorkeur, teneinde de voordelige eigenschappen van de hydantoineringen in de polymeereigenschappen tot uitdrukking te brengen; zoals hoge thermische stabiliteit en goede oplosbaarheid.

7316064

5 de hoeveelheid van de hydantoineringen in de totale groepen die aan de hoofdketen van het polymeer zijn gebonden boven een bepaalde kritische waarde te kiezen. Aldus zijn de polymeren waarin de hydantoine ringbindingen tenminste 10 mol%, bij voorkeur 25 mol%, inter alia, tenminste 40 mol% van de totale in het polymeer aanwezige bindingen met inbegrip van hydantoine ringbindingen vormen voordelig en gewenst.

Elk van de componenten die aan de reactie volgens de uitvinding deelneemt, zal nu nader worden toegelicht.

10 Polyfunktionele glycinederivaten (I).

Zoals reeds aangegeven worden de polyfunktionele glycinederivaten (I) die in de uitvinding worden toegepast uitgedrukt door de formule 1, waarin Z een (a+b) valente organische groep, a een positief getal van 1-6, b een positief getal van 0-5 is, 15 waarbij de som van (a+b) een positief getal van 2-6 is en A en B de reeds gegeven betekenissen hebben.

A in de bovengenoemde polyfunktionele glycinederivaten (1) is een glycinerest (Ga) of (Gb) volgens de formule of van het formuleblad, waarin X dezelfde betekenis heeft als gegeven 20 voor de formule (G) en R₁, R₂ en R₃ dezelfde betekenissen hebben als gegeven voor de formules 1-1a en 1-2a.

Opnieuw betekent B in de polyfunktionele glycinederivaten (I) tenminste een reactieve groep, gekozen uit de groep bestaande uit

25 (B-1) primaire aminogroepen,

(B-2) hydroxylgroepen,

(B-3) YOOC- (Y is een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest) en

30 (B-4) een carbonzuuranhydridegroep die de twee naburige koolstofatomen in de organische groep (Z) verbindt en funktionele derivaten van deze groepen.

35 Wanneer Y in de bovengenoemde groep (B-3) een monovalente koolwaterstofrest is, wordt deze geschikt gekozen uit alifatische, alicyclische en aromatische koolwaterstofgroepen met 1-20 koolstofatomen, in het bijzonder 1-10 koolstofatomen. Meer in het

bijzonder hebben de voorkeur methyl, ethyl, fenyl, toluyyl en benzylgroepen.

Voor een beter begrip kunnen de polyfunktionele glycinderivaten (I) in de volgende drie groepen worden onderverdeeld.

(1) Polyglycinderivaten met 2-6 glycineresten (Ga) of (Gb) die geen reactieve groep (B) bevatten ($b=0$), behorende tot de formules (1-1a) of (1-1b).

(2) aminoglycinderivaten die tenminste een glycinerest (Ga) of (Gb) bevatten en tenminste een primaire aminogroep (B-1), behorende tot de formules (1-2a) of (1-2b) en

(3) polyfunktionele glycinderivaten met tenminste een glycinerest (Ha) of (Gb) en tenminste een reactieve groep, gekozen uit de reeds genoemde groepen (B-2), (B-3) en (B-4), behorende tot de formule (1-3a) of (1-3b).

Elk van de voorafgaande drie groepen zal nu nader worden toegelicht.



(1) Polyglycinderivaten volgens de formules (1-1a) of (1-1b)

(2) aminoglycinderivaten volgens de formules (1-2a)(1-2b),

(3) polyfunktionele glycinderivaten volgens de formules (1-3a) of (1-3b).

In al de bovengenoemde formules hebben R_1 , R_2 , R_3 , X , R , r , m , l , B' en R_8 dezelfde betekenissen als eerder gedefinieerd.

Hierna zal de glycinerest (G) die in de bovengenoemde polyfunktionele glycinderivaten (1) - (3) aanwezig is worden toegelicht.

In de glycinerest (Ga) of (Gb) kunnen R_1 , R_2 en R_3 hetzelfde of verschillend zijn, waarbij elk een waterstofatoom of een monovalente organische groep voorstelt. Voorbeelden van dergelijke organische groepen omvatten alifatische groepen met 1-20 koolstofatomen, zoals methyl, ethyl, propyl, en butylgroepen; alicyclische groepen met 3-20 koolstofatomen zoals cyclohexyl, $-\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_3$ enz.; en aromatische groepen met 6-20 koolstofatomen zoals fenyl, benzyl, toluyyl en naftylgroepen. Voor R_1 , R_2 en R_3 hebben waterstof en methyl-, ethyl-, fenyl- en benzylgroepen, in het bijzonder waterstof,

7316064

methyl en ethylgroepen de voorkeur.

Zoals reeds aangegeven betekent X in de glycinerest (G) -OR', -SR', -NHR' of -N(R')₂ (R' is een waterstofatoom of een monovalente organische groep) en als dergelijke monovalente organische groepen kunnen bijv. alifatische, alicyclische en aromatische koolwaterstofgroepen worden genoemd met niet meer dan 20 koolstofatomen, waarbij methyl-, ethyl-, fenyl- en benzylgroepen de voorkeur hebben. Voorbeelden van X die in het bijzonder de voorkeur hebben omvatten -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -SH, -NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂ enz. Voor wat X betref hebben in het bijzonder de voorkeur groepen van het -OR'type.

In de polyfunktionele glycinederivaten (1) is -Z- in de formule (1) een (a+b)-valente organische groep. Meer in het bijzonder is Z equivalent aan R in de voorafgaande formules (1-1a), of (1-1b) (die tot dusver als een r-valente organische groep is aangeduid); en is Z tevens equivalent met R_g in de formules (1-2a), (1-2b), (1-3a) en (1-3b) (welke wordt aangegeven als een (1+m)-valente organische groep).

Deze Z, R of R_g groepen die resp. (a+b)-valente r-valente of (1+m)-valente organische groepen zijn, kunnen bijv. verzadigde of onverzadigde koolwaterstofresten zijn met 1-30 koolstofatomen. De koolwaterstofresten kunnen tevens alifatische, alicyclische, aromatische, of heterocyclische groepen zijn. De koolwaterstofresten kunnen tevens tenminste een element als zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, silicium en halogenen bevatten. De bindingen van deze koolwaterstofresten worden gevormd door koolstofatomen.

Specifieke voorbeelden van dergelijke koolwaterstofresten (Z, R of R_g) worden hierna aangegeven.

(i) Verzadigde of onverzadigde alifatische koolwaterstoffen zoals CH₄, CH₃CH₃, CH₂=CH₂, CH₃.CH₂.CH₃, CH₂=CH-CH₃, CH₃.CH₂.CH₃, CH₂=CH-CH=CH₂ en CH₃(CH₂)₄CH₃ enz.;

(ii) alicyclische koolwaterstoffen zoals volgens formule 7-12 van het formuleblad;

(iii) aromatische koolwaterstoffen zoals volgens formule 13 - 19 van het formuleblad (waarin M gekozen wordt uit de groep bestaand uit -O-, lager alkylenen met 1-4 koolstofatomen, -NHCO-,

7316064

$-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\overset{\overset{\text{K}}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{P}}}-$, $-\overset{\overset{\text{K}}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{Q}}}-$, $-\overset{\overset{\text{K}}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{Si}}}-$ en $-\overset{\overset{\text{K}}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{SiO}}}-$ enz., waarbij K een monovalente organische groep is); en

(iv) heterocyclische verbindingen zoals formules 20 - 23 van het formuleblad.

De voorafgaande koolwaterstofresten van (i) tot/ met (iv) kunnen substituenten bevatten die inert zijn ten opzichte van de onderhavige reactie, zoals halogeenatomen, chloor, broom en fluor; nitrogroepen en lagere alkoxygroepen zoals methoxy en ethoxy.

De bovengenoemde voorbeelden van koolwaterstofresten worden slechts ter illustratie gegeven en zijn niet beperkend bedoeld.

Zoals reeds aangegeven worden de polyfunktionele glycinederivaten (I) toegepast in de uitvinding uitgedrukt door de formule (B)b - Z-(A)a, waarin het gewenst is dat A en B niet gebonden zijn aan dezelfde of twee naburige koolstofatomen van de groep Z. Indien de reactieve groep B gebonden is aan hetzelfde koolstofatoom als de glycinerest (G) of met het koolstofatoom dat naburig is aan datgene waaraan de glycinerest (G) is gebonden hebben deze groepen de neiging om samen cyclische groepen te vormen door de werking van het diarylcarbonaat (3) (als later te beschrijven), waardoor de beoogde hydantoineringgroep-vormende reactie wordt gestoord.

Voorbeelden van polyfunktionele glycinederivaten (1) die toegepast worden in de uitvinding worden weergegeven in de formules 24 - 49 van het formuleblad, behorend bij 1-1a of 1-1b. Tot de aminoglycinederivaten die behoren bij de formules 1-2a of 1-2b behoren de formules 50-67 van het formuleblad.

Tot de polyfunktionele glycinederivaten die behoren tot de formules 1-3a of 1-3b behoren de formules 68 - 102 van het formuleblad.

De primaire amino-groepbevattende polyfunktionele verbinding (2)

De primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen die in de uitvinding worden toegepast kunnen worden uitgedrukt door de formule (2) waarin W een (p+g) valente organische groep, g een positief getal van 1-6, p een positief getal van 0-6 is, waarbij (p+g) een positief getal is van 2-6 en E tenminste een

7316064

reactieve groep (E) is, gekozen uit de groep bestaande uit

(E-1) hydroxylgroepen,

(E-2) YOOC-(Y heeft dezelfde betekenis als eerder gegeven) en

(E-3) een carbonzuuranhydridegroep die gebonden is aan twee naburige koolstofatomen van de organische groep (W) en funktionele derivaten van deze groep.

W als boven kan elke groep of combinatie zijn van al of niet verzadigde alifatische, alicyclische, aromatische of heterocyclische groepen met 2-30 koolstofatomen, die tenminste een hetero-atoom kunnen bevatten zoals zuurstof, stikstof, halogenen, zwavel, fosfor en silicium. Specifieke voorbeelden van dergelijke W-groepen komen overeen met die gegeven voor de voorkeursvoorbeelden van Z in de polyfunktionele glycinederivaten (I).

In de reactieve groepen die voor E dienst kunnen doen zijn specifieke voorbeelden van Y in de groep (E-2) en van de funktionele derivaten van de carbonzuuranhydridegroepen in (E-3) gelijk aan die gegeven voor Y van (B-3) en funktionele derivaten van de groepen van (B-4). Opgemerkt wordt, dat wanneer twee YOOC-groepen resp. worden gebonden met twee naburige koolstofatomen een dergelijke E wordt beschouwd als een funktioneel derivaat van een carbonzuuranhydridegroep volgens de definitie van (E-3), eerder dan (E-2), zoals het soortgelijke geval in formule (I).

Bij het kiezen van specifieke primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen (2) voor het uitvoeren van de uitvinding volgens de voorafgaande toelichtingen, worden bij voorkeur de volgende omstandigheden in aanmerking genomen. Eerst wordt opgemerkt, dat wanneer primaire aminogroepen en -COOY groepen (E-2) met een identiek koolstofatoom zijn verbonden, dat deel wordt omvat door de definitie van de glycinerest (G). Dergelijke verbindingen vallen aldus buiten het kader van de polyfunktionele verbinding (2).

Verder wanneer tenminste één type primaire aminogroepen en hydroxylgroepen gebonden zijn met twee naburige koolstofatomen, vindt gewoonlijk een reactie van de verbinding met diarylcarbonaat plaats onder vorming van een intramoleculaire ringsluiting voorafgaand

aan de beoogde intramoleculaire hydantoïne ring-vormende reactie, hetgeen resulteert in de vorming van een imidazodionring, oxazolidonring, of cyclisch carbonaat, dat tegen de doelstelling van de uitvinding ingaat. Zelfs indien zij zijn gebonden met twee koolstofatomen die niet minder dan drie atomen uit elkaar liggen is een dergelijke verbinding die de neiging heeft stabiele intramoleculaire cyclische verbindingen te vormen door de reactie met diarylcarbonaat, zoals bijv. 1,8-naftyleendiamine, ongeschikt is voor de doeleinden van de uitvinding.

Specifieke voorbeelden van de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbindingen zijn de volgende.

(i) Wanneer $p=0$, $g = 2$, d.w.z. de verbindingen volgens de formule (II-1) en (II-1a) kunnen de volgende voorbeelden worden gegeven, zie formules 103 - 136 van het formuleblad.

(ii) Wanneer $p = 1$ en $g = 1$ kan men onderscheiden:

(ii- α) Wanneer E is HO- (II-2a) zie formules 137-143

(ii- β) Wanneer E is YOOC- (2-3a);

(ii-) Wanneer E is (E-3) zie formules 154-155 van het formuleblad;

(iii) Wanneer $p = 1$, $g = 1$, $p + g = 3$ zie formules 156-159 van het formuleblad.

De bovengenoemde glycinederivaten (1) en primaire aminogroep bevattende polyfunktionele verbindingen (2) kunnen verder worden toegepast in de vorm van ammoniumzouten, zoals carbonaten, hydrochloriden, sulfaten, fosfaten en sulfonaten. In een dergelijk geval is het nodig dat een zuur acceptor zoals tertiair amine afzonderlijk wordt toegepast om op het tijdstip van de reactie een regeneratie van de aminogroepen te veroorzaken, met uitzondering van het geval dat het zout gemakkelijk wordt gedissocieerd of ontleed onder verhitting, zoals een carbonaat.

Tevens wanneer de verbindingen (1), (2) en de later te beschrijven polyfunktionele verbindingen (5) carboxylgroepen en fenolische hydroxylgroepen bevatten kan een gedeelte daarvan of alles worden omgezet in carboxylaten, fenolaten en dergelijke, bijv. tertiaire aminezout n, alkalische zouten enz. alvorens de verbindingen naar het reactiesysteem worden gevoerd.

7316064

Diarylcarbonaat (3)

In de algemene formule (3) die het voor de uitvinding geschikte diarylcarbonaat beschrijft kunnen ϕ en ϕ' dezelfde of verschillend zijn, waarbij elk een monovalente aromatische groep aangeeft die aan geen andere beperkingen is onderworpen. Aangezien na de reaktie het gevormde ϕ OH of ϕ' OH niet in het beoogde produkt overgaat, hebben diarylcarbonaten met een laag moleculair gewicht en die op zichzelf stabiel zijn alsmede in de vorm van ϕ OH en ϕ' OH de voorkeur. De reactiviteit van diarylcarbonaat is in het algemeen hoger wanneer ϕ en ϕ' ϕ OH en ϕ' OH met een sterkere zuurgraad leveren. Aldus afhankelijk van de typen toe te passen verbindingen (1) en (2) kunnen diarylcarbonaten met bijzonder hoge activiteit worden gekozen. Als gewoonlijk de voorkeur hebbende diarylcarbonaten kunnen difenylcarbonaat, titoluyllcarbonaat, fenyltoluyllcarbonaat, bis(nitrofenyl)carbonaat, bis(chloorfenyl)carbonaat, dinaftylcarbonaat, en dibifenylcarbonaat en dergelijke worden genoemd. In het bijzonder difenylcarbonaat is goedkoop en wordt met de meeste voorkeur toegepast.

Volgens de uitvinding wordt diarylcarbonaat hoofdzakelijk in een stoichiometrische hoeveelheid of in een lichte overmaat met gunstig resultaat toegepast, maar wanneer onder bepaalde reactieomstandigheden een ontledingsreactie van diarylcarbonaat of een nevenreactie plaatsvindt, wordt tenslotte dit verwachte verlies te compenseren bij voorkeur een overmaat toegepast.

Polyfunktionele verbinding (5)

De polyfunktionele verbinding (5) die als de copolymeriseerbare component volgens de uitvinding wordt toegepast kan worden uitgedrukt door de algemene formule (5), namelijk $Q(E)_j$, waarin Q een j-valente organische groep, j een positief getal van 2-6 en E de reeds gegeven betekenis heeft.

Bijv. wordt $\frac{1}{2}$ gekozen uit verzadigde of onverzadigde alifatische, alicyclische, aromatische of heterocyclische groepen met 2-30 koolstofatomen, die in combinatie kunnen worden toegepast. De organische groep kan tenminste een heteroatoom bevatten, zoals zuurstof, stikstof, halogeen, zwavel, fosfor, silicium enz.

Bijzondere voorbeelden van een dergelijke Q-groep komen overeen met de bijzondere voorbeelden van Z in de algemene formule (1)

die de polyfunktionele glycinederivaten aangeeft.

Bij de keuze van de specifieke verbinding (5) volgens de boven aangegeven omstandigheden is het gewenst tevens de volgende zaken in aanmerking te nemen.

5 Men moet het gebruik vermijden van een verbinding die een paar hydroxylgroepen bevat, die 2 of 3 koolstofatomen uit elkaar liggen, en die tijdens de reactie met diarylcarbonaat een stabiel cyclisch carbonaat vormen, bijv. ethyleenglycol, catechol, 1,8-dihydroxy-naftaleen enz. in het copolymerisatiesysteem bij gelijktijdige aanwezigheid van diarylcarbonaat. Een dergelijke verbinding kan echter
10 zonder nadelige werking voor de ketenverlengende reactie met bijv. een arylester bij de eindstandige polymeergroepen worden toegepast, nadat al het diarylcarbonaat is verbruikt.

15 Hierna zullen bijzondere voorbeelden gegeven worden van de polyfunktionele verbindingen (V) die als copolymerisatiecomponent kunnen worden toegepast.

(1) Difunktionele verbindingen ($j=2$):

(i) dihydroxyverbindingen

20 Alifatische glycolen zoals ethyleenglycol, propyleenglycol, butaandiol en 1,6-hexaandiol; alicyclische glycolen zoals $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OH}$ en 1,4-cyclohexaandimethanol; en aromatische dihydroxyverbindingen zoals hydrochinon, 4-hydroxymethylfenol, xylyleenglycol, bisfenol-A en bisfenol-S.

(ii) Monohydroxymonocarbonsuren

25 bijv. ϵ -hydroxycapronzuur, 4-, of 3-hydroxycyclohexaan-carbonzuur, 4-, of 3-hydroxybenzoezuur, 3-hydroxydifenylcarbonzuur; lager alkyl of arylesters van deze zuren.

(iii) dicarbonzuren

30 bijv. alifatische dicarbonzuren zoals adipinezuur, sebacinezuur en decaandicarbonzuren; alicyclische dicarbonzuren zoals 1,4-cyclohexaandicarbonzuur; en aromatische dicarbonzuren zoals isoftaalzuur, tereftaalzuur, 1,5-, 2,6- of 2,7-naftaleendicarbonzuur, 3,3'- of 4,4'-difenyldicarbonzuren, 3,3'- of 4,4'-difenylsulfondicarbonzuren, 3,3'- of 4,4'-difenyletherdicarbonzuren, iso-cinchomeronzuren en di-
35 nicotinezuren.

7316064

Verder kunnen dicarbonzuren die imidegroepen bevatten volgens de formules 5a - 5c van het formuleblad tevens worden toegepast. In deze formules betreft R_{11} een trivalente organische groep R_{12} een divalente organische groep en R_{13} een tetravalente organische groep.

Deze dicarbonzuren zijn tevens toepasbaar in de vorm van lagere alkylesters of arylesters. De aromatische dicarbonzuren kunnen in hun aromatische ringen dergelijke inerte substituenten bevatten als alkylgroepen, alkoxygroepen en halogeenatomen.

(iv) tricarbonzure mono-anhydriden en tetracarbonzure dianhydriden.

Bijv. tricarbonzure mono-anhydriden zoals trimellitine-monoanhydride, 3,3', 4-difenylicarbonzuuranhydride, 3,3', 4-difenylicarbonzuuranhydride, 2,3,6-naftaleentricarbonzuuranhydriden en tetracarbonzuur di-anhydriden zoals butaan-tetracarbonzuurdianhydride, pyromellitinedianhydride, benzofenontetracarbonzuurdianhydride, 3,3', 4,4'-difenylsulfontetracarbonzuurdianhydride, 2,3,6,6-naftaleen-tetracarbonzuurdianhydride en 1,4,5,8-naftaleentetracarbonzuur dianhydride worden gewoonlijk toegepast.

Tevens kunnen dergelijke tricarbonzure monoanhydriden en tetracarbonzure dianhydriden waarvan de zuuranhydridegroepen een ringsluiting ondergaan bij hydrolyse of worden veresterd met een laag alcohol tevens met gelijke werking worden toegepast.

(2) Polyfunktionele verbinding ($j = 3$)

Polyhydroxyverbindingen zoals glycerol, pentaerythritol, trimethylolpropan, fenoxihars, Novolak hars, tris-hydroxyethylisocyanuraat; polycarbonzuren zoals trimesinezuur, 1,3,6-naftaleen-tricarbonzuur, 1,3,5,7-naftaleentetracarbonzuur enz. en de lagere alkylesters en arylesters kunnen geschikt worden toegepast.

Oplosmiddel (VI)

De polymeren die verkregen worden volgens de uitvinding hebben in het algemeen hoge smeltpunten en derhalve kan in het merendeel van de gevallen de reactie gemakkelijker worden uitgevoerd in de gelijktijdige aanwezigheid van een organisch oplosmiddel, dat een meer gemakkelijke regeling van de reactie mogelijk maakt. Toevoeging

7316064

van een reaktiemedium is echter niet altijd essentieel, aangezien gedurende de begintrap het diarylcarbonaat dat gewoonlijk onder de reaktietemperaturen vloeibaar is en na de middelste trap het fenol dat een nevenprodukt is van de deelneming van het diarylcarbonaat in de reactie resp. als reaktiemedium kunnen fungeren.

Wanneer een ander oplosmiddel wordt toegevoegd behoort dit nagenoeg inerte te zijn ten opzichte van de onderhavige reactie, met kookpunten niet lager dan 100°C , bij voorkeur 150°C of hoger en lost het bijvoorbeeld de uitgangsmaterialen op (of brengt een voldoende zwelling teweeg), alsmede als tussenprodukt gevormde polymeren, om de activiteiten daarvan te handhaven.

Wat de oplosmiddelen betreft die aan deze eisen voldoen worden geschikt aprotische polaire oplosmiddelen toegepast zoals N-methylpyrrolidon, tetramethyleensulfon, dimethylaceetamide, dimethylformamide, en nitrobenzeen. Tevens kunnen fenolische oplosmiddelen zoals cresol, fenol, xylenol enz. met voordeel worden toegepast.

In het bijzonder behoort het fenolachtige oplosmiddel tot dezelfde groep als de fenolen die als nevenprodukten bij de polymerisatiereactie ontstaan en die op ruime schaal worden toegepast ter bereiding van draadglazuur enz. Aldus is het gebruik van fenolen als oplosmiddelen zeer voordelig in het bijzonder wanneer het produkt wordt toegepast als draadglazuur, waarbij het nevenprodukt van de reactie als zodanig als oplosmiddel kan worden toegepast. Het is echter bekend, dat gewoonlijk het nevenprodukt van de polycondensatiereactie uit het systeem indien mogelijk, moet worden verwijderd om een vlotte voortgang van de polycondensatie volgens de theorie van het evenwicht mogelijk te maken. Wanneer aldus de onderhavige reactie wordt uitgevoerd in een fenolisch oplosmiddel moeten de reactieomstandigheden zorgvuldig worden gekozen om het bezwaar weg te nemen dat de nevenreactie wordt bevorderd.

De hoeveelheid oplosmiddel kan op een geschikte wijze worden bepaald afhankelijk van het type beoogd produkt, reactieomstandigheden en dergelijke. De concentratie aan oplosmiddel hoeft niet gedurende de reactie constant te zijn, maar kan geschikt worden aangepast volgens dergelijke bekende middelen als concentratie, verdunning enz., gewoon-

7316064

lijk binnen het gebied, waarbinnen de polymeerconcentratie en het systeem 95-15 g w.% zal zijn.

Katalysator (VII)

Volgens de uitvinding kan gewoonlijk de reactie vlot voort-
schrijden in afwezigheid van een katalysator ter vorming van het ge-
wenste produkt. In bepaalde gevallen kan echter een katalysator
indien gewenst voor het versnellen van de reactie worden toegepast.

Voorbeelden van bruikbare katalysatoren omvatten oxyden,
hydroxyden, alcoholaten, chloriden en organische verbindingen van me-
talen zoals alkalimetalen, aardalkalimetalen, tin, lood, titaan, cobalt,
nikkel, ijzer, mangaan, antimoon en aluminium; tertiaire aminen;
en quaternaire ammoniumbasen. Als meer specifieke voorbeelden kunnen
worden genoemd calciumoxyde, magnesiumoxyde, lithiumhydroxyde, natrium-
hydroxyde, calciumhydroxyde, natriumethylaet, triethylamine, triethyl-
ammoniumhydroxyde, butylnitanaet, magnesiumchloride, dibutyltindi-
lauraat, loodacetaet, zinkacetaet enz. Een dergelijke katalysator wordt
gewoonlijk toegepast binnen het gebied van bij benadering 0,05-5 mol%
ten opzichte van de uitgangsmaterialen.

Polymerisatieomstandigheden

De onderhavige werkwijze wordt uitgevoerd door onder ver-
hitting een voor tevoren vastgestelde hoeveelheid van de polyfunktio-
nele glycinederivaten (1) in reactie te brengen met diarylcarbonaat (3)
en indien nodig tevens met de primaire aminogroep-bevattende poly-
funktionele verbinding (2), naar keuze in aanwezigheid van een poly-
funktionele verbinding (5), oplosmiddel (VI) en katalysator (VII).

De voornoemde verbindingen (1), (2), (3), (5), (VI) en (VII)
kunnen allen tezamen bij het begin van de reactie aan het systeem worden
toegevoegd. Afhankelijk echter van de combinatiemogelijkheden van
de monomeren en de beoogde polymeren kunnen zij in een geschikte
openvolging of in afzonderlijke gedeelten met voordeel worden toe-
gevoegd.

Zo kan bijv. in bepaalde gevallen door het eerst in reactie
brengen van (1) met (3), of (1), (2) en (3) onder vorming van
condensatietussenprodukten die hydantoinen bevatten met dergelijke
funktionele groepen als arylesters, arylurethaan, arylcarbonaat of

7316064

aminogroepen op de eindplaatsen en het daarna toevoegen van (5) dat in reaktie kan treden met de eindstandige reactieve groepen, de polymerisatie met meer dan gunstige resultaten worden voltooid.

5 In andere gevallen daarentegen kan het de voorkeur hebben om alleen (5), of (5) met (2) of (5) met (1) van tevoren in reaktie te brengen onder vorming van condensatietussenprodukten die primaire aminogroepen en/of glycineresten op de eindplaatsen bevatten en daarna deze produkten in reaktie te brengen met ($\frac{1}{2}$) en/of (2) en (3) om een ketenverlenging door de reaktie teweeg te brengen met inbegrip van
10 de hydantoinering-vormende reaktie, waardoor de polymerisatie wordt voltooid. In nog andere gevallen kunnen (2) en/of (5) met (3) van tevoren in reaktie worden gebracht onder vorming van condensatie-tussenprodukten waarna (1) en indien nodig (3) aan het systeem worden toegevoegd ter vorming van de hydantoine ringen.

15 Indien (1), (2) of (5) de zuuranhydridegroep van (E-3) bevatten, vindt normaler wijze de imidebinding-vormende reaktie van de anhydridegroepen met de primaire aminegroepen via de amidezuurvorm plaats alvorens de hydantoineringen worden gevormd. Het heeft derhalve de voorkeur eerst de vorming van een imideverbinding te veroorzaken,
20 het als nevenprodukt gevormde water te verwijderen en daarna (3) toe te voegen om de hydantoineringvorming te bewerken.

Zoals reeds aangegeven is het niet essentieel een vaste hoeveelheid oplosmiddel bij het begin van de reaktie toe te voegen. In bepaalde gevallen kan het de voorkeur hebben de reaktie aan te
25 vangen in afwezigheid of in aanwezigheid van een zeer ondergeschikte hoeveelheid van een oplosmiddel en naarmate de polymerisatie voortgaat, wordt een hoeveelheid oplosmiddel die bijv. geschikt is om de roering te vergemakkelijken, geleidelijk aan het systeem toegevoegd. Daar-
30 entegen kan het een voorkeursuitvoering zijn om geleidelijk het oplosmiddel uit het systeem af te destilleren ter concentratie daarvan en de reaktietemperatuur op te voeren.

Verder kan de katalysator niet alleen bij het begin worden toegevoegd maar tevens in een trap naar keuze of meerdere trappen van de polymerisatie indien nodig om optimale resultaten te bereiken.

35 In de bereiding van hardbare polymeren van verknoopte

73'160 64

structuur worden gewoonlijk eerst smeltbare en oplosbare voorpoly-
meren gevormd die later gedurende of na het vormen bij de nahardings-
reactie worden verknoopt. In dat geval worden, indien de reactie
buitensporig voortgaat, in het stadium van de bereiding van het voor-
5 polymeer, gegeleerde gedeelten gevormd die de uitwerking van de
uitvinding benadelen. Het heeft derhalve de voorkeur de eerste
reactie uit te voeren in afwezigheid van een katalysator of slechts
geringe hoeveelheden katalysator toe te passen en een voldoende
hoeveelheid katalysator aan het nahardingssysteem toe te voegen om de
10 hardingsuitwerking te verbeteren.

De polycondensatiereactie volgens de uitvinding wordt
gewoonlijk uitgevoerd bij 100-400°C, bij voorkeur 100-300°C, meer
in het bijzonder 150-250°C, waarbij bij voorkeur de temperatuur ge-
leidelijk wordt opgevoerd vanaf de aanvankelijke lage temperatuur
15 teneinde een vlotte voortgang van de polymerisatie te bewerken onder
vermijding van nevenreacties.

De reaktietijdsduur is variabel en hangt af van de
reactieomstandigheden, het vereiste type, de mate van polymerisatie
en de eigenschappen van de polymeren en ligt gewoonlijk in het gebied
20 van bij benadering 0,5-30 uur.

De nevenprodukten van de polycondensatiereactie zoals
water, alcohol, kooldioxyde, enz. kunnen nadelige nevenreacties ver-
oorzaken zoals een ontleding van het diarylcarbonaat, indien aanwezig
in het reaktiesysteem. Zij moeten bij voorkeur zo snel mogelijk uit
25 het systeem worden verwijderd, bijv. door destillatie. In bepaalde
gevallen kan het tevens de voorkeur hebben de reactie uit te voeren
onder verwijdering van de als nevenprodukt gevormde fenolen (ϕOH ,
 $\phi'\text{OH}$).

De polycondensatiereactie volgens de uitvinding wordt
gewoonlijk uitgevoerd onder atmosferische druk, maar verhoogde of
30 verlaagde drukken kunnen tevens, indien gewenst, worden toegepast.
In het bijzonder wanneer de reactie noodzakelijkerwijze wordt uit-
gevoerd bij temperaturen niet lager dan het kookpunt van het oplos-
middel en/of de monomeren hebben verhoogde drukken de voorkeur. Wan-
neer daarentegen het polymeer met de gewenste mate van polymerisatie
35

73160.64

niet kan worden verkregen tenzij de nevenprodukten voldoende uit het reaktiesysteem worden verwijderd, in verband met de verwichtstheorie voor polycondensatiereacties, kan het afdestilleren van de nevenprodukten worden vergemakkelijkt door de reactie onder een verlaagde druk uit te voeren.

Teneinde nadelige uitwerkingen op de aanvangsmaterialen en de funktionele groepen door oxydatie enz. te vermijden wordt de reactie bij voorkeur uitgevoerd in een inerte atmosfeer zoals in stikstof, argon en dergelijke.

Het heeft in het algemeen de voorkeur een reaktor toe te passen die voorzien is van een terugvloeiakoelingscondensor van het ftaktienseertype voor een geschikte afdestillatie van nevenprodukten als boven vermeld, alsmede voor het onder terugvloeiakoeling behandelen van het oplosmiddel.

De polycondensatiereactie volgens de uitvinding kan in de reaktor worden voltooid of kan worden onderbroken in een tussentrap waar het voorpolymeer wordt gevormd en later worden voltooid door een hittebehandeling teneinde het voorpolymeer in bekledingsprodukten, films, laminaten of andere ruimtelijk gevormde produkten om te zetten. In het bijzonder met de voornoemde dwarsverknoopte polymeren wordt aan deze laatste uitvoeringsvorm de voorkeur gegeven.

De temperaturomstandigheden van een dergelijke hittebehandeling verschillen afhankelijk van het type polymeer, de behandelingstijd en de wijze van verhitting, maar gewoonlijk worden temperaturen toegepast van 150-450°C, bij voorkeur 200-400°C.

Wanneer het polymeer aldus in de vorm van een homogene oplossing vrij het einde van de reactie wordt verkregen kan deze worden toegepast als een impregneeroplossing, een vernis, een kleefstof, en dergelijke, hetzij als zodanig, hetzij na een gesdikte bewerking, zoals door verdunning of toevoeging van toevoegsels. Ook kan het polymeer op bekende wijze zoals door neerslaan, filtratie, drogen, worden geïsoleerd en toegepast als een materiaal voor het smeltvormen of opnieuw opgelost in een geschikt oplosmiddel om dienst te doen als een impregneeroplossing in een vormingsmethode. De laatste procedures zijn tevens toepasbaar voor het geval dat het polymeer wordt ver-

7316064

kregen als een neerslag. Voor feitelijke toepassingen kan het polymeer worden gemengd met andere harsen of kunnen geschikte toevoegsels worden toegevoegd.

5 Zoals tot dusver beschreven kunnen de polymerisatieomstandigheden op geschikte wijze worden gekozen afhankelijk van het type aanvangsmaterialen, het beoogde polymeer en het beoogde gebruik van het produkt. Bijzondere optimale omstandigheden voor een afzonderlijke uitvoering kunnen gemakkelijk empirisch worden bepaald door de vakman.

10 De bovenvermelde polymerisatieomstandigheden kunnen verder worden gewijzigd door toepassing of in combinatie met andere op zichzelf aanvaarde uitvoeringsvorm.

Bevestiging van de polymeerstructuur

15 De structuren van de polymeren en de tussenprodukten die door de onderhavige werkwijze worden verkregen kunnen worden bevestigd door bekende methoden zoals infrarood absorptiespectra, NMR spectra, elementaire analyse enz. In het bijzonder kan de vorming van hydantoinringen worden nagegaan door infrarood absorptiespectra. De mate van polymerisatie kan gemakkelijk worden bepaald door het meten van
20 de intrinsieke viscositeit van het polymeer. Gewoonlijk heeft het gevormde polymeer volgens de onderhavige werkwijze een intrinsieke viscositeit (inh.), als gemeten met m-cresol of N-methylpyrrolidon-oplossing met een concentratie van 0,5 g/100 ml bij 30°C, in het gebied van 0,1-2.

25 De polyhydantoinen die verkregen worden volgens de werkwijze van de uitvinding, in het bijzonder de aromatische polyhydantoinen vertonen een uitstekende hittestabiliteit, elektrische isolatie en mechanische eigenschappen alsmede een grote oplosbaarheid. De polyhydantoinen zijn aldus oplosbaar in een ruime verscheidenheid van
30 organische oplosmiddelen en bijgevolg gemakkelijk bewerkbaar en geschikt voor diverse toepassingen, zoals elektrische isolatiematerialen, machinedelen enz. in de vorm van, bijv. bekledingen zoals draadglazuur, kleefstoffen, laminaten, gevormde produkten, films, vezels enz. De polyhydantoinen vertonen tevens een uitstekende verenigbaarheid
35 met andere harsen en hebben eveneens een soortgelijke ruime ver-

7316064

scheidenheid van toepassingen als gemengde samenstellingen.

Volgens de uitvinding worden de vereenkomende amine-verbindingen, die de voorlopers zijn, in plaats van de isocyanaat-verbindingen waarvan de industrieel toepasbare typen ernstig worden beperkt als reeds boven aangegeven, toegepast om een eentraps-bereiding van polyhydantoinen mogelijk te maken. Aldus kunnen ruime variaties van polyhydantoinen die geschikt zijn voor diverse toepassingen industrieel met voordeel worden beschikbaar gesteld.

Zoals reeds eerder aangegeven is het volgens de uitvinding mogelijk hydantoine ringen als copolymeriseerbare component in een vorm en verhouding naar keuze in te voeren in diverse polycondensatieprodukten zoals polyimiden, polyamiden, polyesters, polyesteramiden, polyesterimiden, polycarbonaten, polyurethanen, polyureumverbindingen enz. Dergelijke verschillende polymeren verkrijgen praktisch zeer belangrijke en voordelige eigenschappen na het introduceren van de hydantoine ringen. Bijv. wordt aan volledig aromatische polymeren zoals polyimiden, polyamideimiden, polyamiden, polyesters en polyesterimiden een hogere oplosbaarheid in organische oplosmiddelen verleend, waarbij zij volledig hun inherente hoge hittestabiliteit behouden. De aldus gemodificeerde polymeren vertonen een aanzienlijk verbeterde bewerkbaarheid. Tevens kunnen aan polycarbonaten en bepaalde polyesters, polyamiden en polyesteramiden een aanzienlijk verhoogde hittestabiliteit worden verleend zonder dat hun inherente bewerkbaarheid wordt verslechterd. Opgemerkt wordt, dat diarylcarbonaat toegepast voor de hydantoine-ringvormig volgens de uitvinding tevens deelneemt in de vorming van de polycarbonaat-, polyurethaan- en polyureumbindingen als een essentiële component en tegelijkertijd actief is voor het versnellen van de vorming van amidebindingen en esterbindingen in de eerder genoemde polyamiden, polyesters, polyamideimiden, polyesterimiden, en polyesteramiden enz.

Volgens de onderhavige werkwijze wordt derhalve zowel de gewenste modificatie van de produkten door het invoeren van hydantoine-ringen alsmede een versnelling van de polymerisatie gelijktijdig bereikt, hetgeen een belangrijk industrieel voordeel is van de uitvinding.

De fenolen die als nevenprodukten gedurende de onderhavige

7316064

werkwijze worden gevormd kunnen als het oplosmiddel voor het polymeer als zodanig worden toegepast f zij kunnen wanneer zij bijv. door destillati zijn g wonnen in het diarylcarbonaat-vormende systeem worden teruggevoerd en gaan aldus nooit verloren.

5 De reactie volgens de uitvinding, waarin het diarylcarbonaat deelneemt heeft een bevredigende activiteit voor praktische toepassingen, maar de reactie verloopt met een gematigde snelheid, anders dan de heftige reacties zoals die tussen de primaire of secundaire amino-
10 groep in de glycinederivaten en de isocyanaatgroep of tussen de primaire aminogroep en het carbonzuurhalogenide, die moeilijk onder controle zijn te houden.

Derhalve kunnen de smeltbare of oplosbare voorpolymeren van verknoopte polymeren waarin polyfunktionele verbindingen (tenminste driefoudig functioneel) worden toegepast met aanzienlijke snelheden
15 door stabiele bewerkingen worden gevormd, zonder dat plaatselijke gelingen optreden.

Aldus kunnen volgens de uitvinding een ruime verscheidenheid van hydantoine-ring-bevattende polymeren van hoge polymeren met rechte ketens tot voorpolymeren, die in hoge mate verknoopte, drie-
20 dimensionale polymeren kunnen vormen, vlot worden bereid. De industriële en praktische waarden van de onderhavige uitvinding is derhalve groot.

De uitvinding zal nu nader worden toegelicht met de volgende voorbeelden, die niet als beperkend zijn bedoeld.

25

Voorbeeld I

7,40 g (0,02 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diamino-difenylnmethaan, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylnmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden in 50 ml N-methylpyrrolidon
30 gevoerd en verhit terwijl de alcohol en fenol bij vorming werden afgedestilleerd. De temperatuur bereikte uiteindelijk 230°C en de polymerisatie werd gedurende 20 uur bij die temperatuur voortgezet. Het oplosmiddel werd verwijderd en het overblijvende systeem werd gedurende 3 uur bij 240°C onder verlaagde druk van 1 mm Hg, verhit, waarbij een
35 amberkleurige vaste stof achterbleef. Het polymeer werd opgelost in m-cresol en in ethanol geschonken waarna men een lichtgeel bruin, vlekachtig polymeer verkreeg. Het produkt had een intrinsieke visco-

7310064

siteit als gemeten in cresol bij 30°C van 0,24 en het infrarood absorptiespectrum vertoonde de karakteristieke absorptie van hydantoïne, die goed overeenkwamen met het infrarood absorptiespectrum van polyhydantoïne dat afzonderlijk werd gesynthetiseerd uit N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,4'-difenylmethaan-diisocyaan. Bij aanbrenging van een cresoloplossing van deze polymeer op een glasplaat en verhitting tot 300°C gedurende 5 minuten na een aanvankelijk droging werd een buigbare film verkregen.

Voorbeeld II

7,40 g (0,02 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden opgelost in 50 ml cresol en geleidelijk tot 230°C verhit. Bij deze temperatuur werd het gedurende 7 uur gepolymeriseerd terwijl het gevormde alcohol tezamen met het cresol werden afgedestilleerd. Een deel van de polymeeroplossing werd als monster gebruikt en geschonken in ethanol om het polymeer neer te slaan, dat een intrinsieke viscositeit had van 0,18. Het oplosmiddel werd afgedestilleerd uit de rest van de polymeeroplossing en het achterblijvende systeem werd verhit op 240°C onder een verlaagde druk van 1 mm Hg. De mate van polymerisatie werd daardoor opgevoerd en het polymeer vertoonde een intrinsieke viscositeit van 0,25. Het infrarood spectrum van het polymeer kwam overeen met dat van het produkt volgens voorbeeld I.

Voorbeeld III

2,80 g (0,01 mol) m-bis(ethoxycarbonylmethylamino)benzeen, 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 10 ml (N-methylpyrrolidon en op dezelfde wijze als volgens voorbeeld I verhit gedurende 6 uur bij 220°C. Aldus werd een hydantoïne ring-bevattend polymeer volgens de formule 160 van het formuleblad verkregen. Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,33 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C). Het infrarood absorptiespectrum vertoonde de karakteristieke absorpties van de hydantoïne ring bij 1770 cm⁻¹ en 1715 cm⁻¹, die overeenkwamen met het infrarood absorptiespectrum van een hydantoïne ring-bevattend polymeer dat afzonderlijk werd verkregen via de poly-

7316064

merisatie van m-di (ethoxycarbonylmethylamino)benzeen en 4,4'-difenylnmethaan-diisocyaan. De elementair analyse gaf de volgende waarden: C 68,55%, H 4,63%, en N 12,92% (berekende waarden: C 68,48%, H 4,14% en N 12,78%). De hittestabiliteit van het polymeer werd gemeten via thermogravimetrische analyse (verhittingssnelheid: 5°C/minuut) met de volgende gunstige resultaten:

	in lucht	in stikstof
temperatuur waarbij gewichtsverlies waarneembaar werd (°C)	320	380
temperatuur waarbij een drastisch gewichtsverlies waarneembaar werd (°C)	380	400

Voorbeeld IV

4,28 g (0,01 mol) van een glycinederivaat volgens formule 161 van het formuleblad, 2,00 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylnethier en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden opgelost in 15 ml cresol en uiteindelijk bij 200°C gedurende 5 uur verhit volgens de wijze van voorbeeld I en verder gedurende 5 uur bij 240°C onder een verlaagde druk van 1 mm Hg. Er werd een hydantoinering-bevattend polymeer verkregen met de repeterende structuurle eenheid volgens formule 162 van het formuleblad.

Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,26 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C) en het infrarood absorptiespectrum toonde de carbonylstfekkende vibratieabsorptie veroorzaakt door de hydantoinering bij 1770 cm⁻¹ en 1710 cm⁻¹, de absorptie van de benzeenring bij 1600 cm⁻¹ en de karakteristieke absorptie van de methylgroepsuubstituenten in de hydantoiner ringen bij 1460 cm⁻¹ en 1370 cm⁻¹. Tevens tonen het NMR spectrum (gemeten in CDCl₃) de singlet piek gebaseerd op het methylproton bij delta 1,55 dpm en complexe pieken gebaseerd op het proton van de benzeenring bij delta 7,1, 7,25, 7,31, 7,49 en 7,62 dpm. De verhouding van het pickgebied van het methylproton tot dat van de benzeenring was 3:4, hetgeen goed overeenkwam met de theoretische waarde en de vorming van het polymeer met de boven geidentificeerde structuur bevestigde. De thermogravimetrische analyse van het polymeer (in lucht, verhittings-

73'16064

snellheid 5°C/minuut) gaf een goede thermische stabiliteit aan, waar-
 bij de temperatuur waarbij het gewichtsverlies waarneembaar was
 350°C en de temperatuur waarbij 10% gew. waarneembaar was bij benadering
 400°C was.

De van dit polymeer verkregen film had de volgende fysische
 eigenschappen na een hittebehandeling van 5 minuten bij 300°C.

Dikte (micron)	53
dichtheid (g/cc)	1,22
taaiheid (kg/mm ²)	8,3
rek (%)	45
waterabsorptie (%) in water, 24 uur)	3,2
dimensiestabiliteit (krimp %)	
270°C, 30 minuten in lucht	0
300°C, 30 minuten in lucht	3
deformatietemperatuur onder spanning (°C)	260

Voorbeelden V-XXVI

In deze voorbeelden werden hydantoinering-bevattende
 polymeren (4) bereid uit verschillende glycinederivaten (1), poly-
 aminen (2), en diarylcarbonaat (3) op dezelfde wijze als beschreven
 in voorbeeld IV. De soorten en toegepaste hoeveelheden van de uit-
 gangsmaterialen en de repeterende structurele eenheden (4) van de
 produkten worden in het formuleblad aangegeven. Tevens worden de
 reaktieomstandigheden alsmede de intrinsieke viscositeiten, de
 waarden van de elementaire analyse en de karakteristieke absorpties
 in het infrarood spectrum van de polymeren weergegeven in tabel A.

Voorbeeld V

Zie formule 163-166 van het formuleblad.

Voorbeeld VI

Zie formule 167-170 van het formuleblad.

Voorbeeld VII

Zie formule 171-174 van het formuleblad.

Voorbeeld VIII

Zie formule 175-178 van het formuleblad.

Voorbeeld IX

Zie formule 179-182 van het formuleblad.

7316064

Voorbeeld X

Zie formule 183-186 van het formuleblad.

Voorbeeld XI

Zie formule 187-190 van het formuleblad.

5 Voorbeeld XII

Zie formule 191-194 van het formuleblad.

Voorbeeld XIII

Zie formule 195-198 van het formuleblad.

Voorbeeld XIV

10

Zie formule 199-202 van het formuleblad.

Voorbeeld XV

Zie formule 203-206 van het formuleblad.

Voorbeeld XVI

Zie formule 207-210 van het formuleblad.

15 Voorbeeld XVII

Zie formule 211-214 van het formuleblad.

Voorbeeld XVIII

Zie formule 215-218 van het formuleblad.

Voorbeeld XIX

20

Zie formule 219-222 van het formuleblad.

Voorbeeld XX

Zie formule 223-226 van het formuleblad.

Voorbeeld XXI

Zie formule 227-230 van het formuleblad.

25

Voorbeeld XXII

Zie formule 231-234 van het formuleblad.

Voorbeeld XXIII

Zie formule 235-238 van het formuleblad.

Voorbeeld XXIV

30

Zie formule 239-242 van het formuleblad.

Voorbeeld XXV

Zie formule 243-246 van het formuleblad.

Voorbeeld XXVI

Zie formule 247-250 van het formuleblad.

35

7316064

Vb. oplosmiddel (ml)	Polymersatie temp./uur/druk ¹ (°C/uur/mm Hg abs.)	T A B E L A		Elementaire analyse waarden
		Intrinsieke viscositeit (dl/g)	Karakteristieke absorpties in infrarood ab- sorptionsspectrum (N-methylpyrrolid- on, 30°C) (cm ⁻¹)	
V cresol (6)	220/5	0,30	1770, 1700(hydantoïne)	Berekend 67,25 5,87 12,55 gevonden 67,36 5,52 12,83
VI N-methyl- pyrrolidon (10)	220/5	0,28	1770, 1710(hydantoïne)	Berekend 71,09 6,71 10,36 gevonden 71,13 6,92 10,58
VII cr sol (8)	220/5	0,24	1770, 1705(hydantoïne)	berekend 63,56 6,00 9,27 gevonden 63,83 6,32 9,53
VIII N-methyl- pyrrolidon (10)	240/10	0,12	1775, 1720(hydantoïne)	berekend 68,48 4,14 12,78 gevonden 68,23 4,26 12,63
IX hexamethyl- fosforamide (10)	180/9 en 230/5/1	0,18	1775, 1725(hydantoïne)	berekend 69,01 4,46 12,30 gevonden 69,32 4,58 12,63
X N-methyl- caprolactam (10)	230/9 en 250/5/1	0,11	1775, 1720(hydantoïne)	berekend 70,18 4,18 10,56 gevonden 70,36 4,52 10,32
XI N-methyl- pyrrolidon (15)	220/5	0,11	1770, 1720(hydantoïne)	berekend 66,18 3,94 9,96 gevonden 66,33 4,32 9,63
XII id. (10)	230/20	0,21	3350, 1645(amide) 1770, 1715(hydantoïne)	berekend 68,92 4,16 12,56 gevonden 68,78 4,34 12,88

7316064

tabel A....vervolg

XIII	1d. (15)	220/5	0,29	2000-3700(imidazol) 1770,1710(hydantoin)	berekend 72,37 gevonden 72,58	4,05 4,32	15,01 15,28
XIV	1d. (9)	220/5	0,19	1770,1725(hydantoin) 1590(thiazol)	berekend 56,29 gevonden 56,52	2,74 2,83	17,28 17,35
XV	sulfolaan (15)	210/6	0,21	1770,1720(hydantoin)	berekend 59,32 gevonden 59,21	7,74 7,53	15,37 15,02
XVI	-butyro- lactone (15)	230/6	0,18	1770,1720(hydantoin)	berekend 67,25 gevonden 67,36	5,87 5,93	12,55 12,83
XVII	N-methyl- pyrrolidone (10)	230/10	0,21	1775,1720(hydantoin)	berekend 69,51 gevonden 69,73	4,75 4,53	12,01 12,32
XVIII	1d. (10)	230/10	0,25	1775,1720(hydantoin)	berekend 62,48 gevonden 62,36	6,29 6,56	14,58 14,32
XIX	1d. (10)	230/13 en 210/10/1	0,11	1770,1710(hydantoin)	berekend 69,51 gevonden 69,75	4,75 4,86	12,01 12,36
XX	1d. (10)	200/10 en 240/10/1	0,36	1780,1715(hydantoin)	berekend 67,66 gevonden 67,83	3,79 3,83	10,52 10,82

tabel A...vervolg

XXI	id. (15)	230/10 en 250/10/1	0,11	1770, 1720(hydantoinen)	berekend 62,06 gevonden 62,37	3,47 3,56	9,65 9,73
XXII	id. (15)	230/10 en 250/10/1	0,26	1770, 1720(hydantoinen)	berekend 69,76 gevonden 69,73	3,90 3,63	10,85 10,98
XXIII	id. (15)	200/10 en 250/10/1	0,14	1760, 1705(hydantoinen) 1705(ester)	berekend 67,85 gevonden 67,53	4,80 4,68	8,33 8,56
XXIV	id. (15)	160/10	0,32	1770, 1715(hydantoinen)	berekend 72,71 gevonden 72,52	4,58 4,48	10,60 10,72
XXV	id. (15)	250/10 en 250/10/1	0,16	1770, 1715(hydantoinen)	berekend 72,71 gevonden 72,82	4,58 4,52	10,60 10,98
XXVI	id. (15)	250/10 en 250/10/1	0,16	1770, 1715(hydantoinen)	berekend 72,71 gevonden 72,68	4,58 4,51	10,60 10,96

1) Polymerisatie bij normale druk, indien niet aangegeven.

7316064

Voorbeeld XXVII

5 9,90 g (0,05 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 7,20 g (0,05 mol) dimethylmaleaat en 0,5 g azijnzuur werden toegevoegd aan 5 ml benzeen en gedurende 10 uur onder verhitting bij 80°C verhit. Na d
reaktie werd het benzeen afgedestilleerd, waarna een visceuse oplos-
sing achterbleef die hoofdzakelijk was samengesteld uit dimethylma-
leaatadduct van 4,4'-diaminodifenylmethaan. Aan de oplossing werd 30
ml N-methylpyrrolidon en 10,70 g (0,05 mol) difenylcarbonaat toegevoeg
en het mengsel werd in een stikstofstroom geroerd onder verhitting tot
10 210°C gedurende 19 uur. De alcohol en fenol werden afgedestilleerd
bij vorming. De aldus verkregen donkerbruine polymere oplossing w rd :
water geworpen en de intrinsieke viscositeit van het neergeslagen pol-
meer was 0,25 als gemeten in m-cresol bij 30°C. Het infrarood absorptie
spectrum van het polymeer vertoonde de absorptie van de estergroep
15 bij 1720 cm⁻¹, naast de voor hydantoine karakteristieke absorpties.

Voorbeeld XXVIII

5,90 g (0,05 mol) α-amino- -caprolactam en 10,70 g (0,05
mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 20 ml van het N-methyl-
pyrrolidon en geleidelijk onder roeren in een stikstofstroom verhit.
20 Bij benadering 40°C begon zich een wit neerslag te vormen, dat echter
opnieuw werd opgelost onder vorming van een homogene oplossing na
voortgezette verhitting onder roeren. Tenslotte werd de polymerisatie
gedurende 10 uur bij 185°C uitgevoerd en verkreeg men een donkerbruin
polymeer. De polymeeroplossing werd aangebracht op een steenzoutplaat
25 verhit bij 250°C gedurende 10 minuten en aan infrarood analyse onder-
worpen. Het spectrum toonde de voor hydantoine karakteristieke absorp-
ties bij 1760 cm⁻¹ en 1710 cm⁻¹.

Voorbeeld XXIX

1,98 g (0,01 mol) N-(m-aminofenyl)glycineethylester en 2,1
30 g (0,01 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 8 ml N-methyl-
pyrrolidon en geleidelijk onder roeren verhit. De polymerisatie werd
gedurende 10 uur voortgezet nadat de temperatuur 200°C had bereikt,
waarbij de nevenprodukten ethanol en fenol werden afgedestilleerd.
Toen het roeren moeilijk werd, naarmate het oplosmiddel werd af-
35 gedestilleerd, werd eenmaal 5 ml N-methylpyrrolidon toegevoegd. Na

voltooiing van de reactie werd het polymeer in een grote hoeveelheid water geworpen onder roeren en het neergeslagen polymeer werd gefiltreerd, gewassen met water en gedroogd. Het aldus verkregen geelachtige bruinachtige polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,25 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C). Het infrarood absorptiespectrum toonde de voor hydantoïne karakteristieke absorpties bij 1770 cm⁻¹ en 1710 cm⁻¹. Elementaire analyse kwam goed overeen met de berekende waarden als volgt: C 62,36%, H 3,63% en N 16,28% (berekende waarden: C 62,07%, H 3,47% en N 16,09%).

Voorbeeld XXX

4,46 g (0,02 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylnmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden opgelost in 20 ml N-methylpyrrolidon en geleidelijk onder roeren in een stikstofstroom verhit. Gedurende het begin van de polymerisatie sloeg het polymeer neer, waarschijnlijk omdat het als nevenprodukt gevormde fenol een gemengd oplosmiddel met het N-methylpyrrolidon vormde waardoor het oplosbaarheidsvermogen van de eerste werd verlaagd.

Bij voortzetting van de verhitting tot boven het kookpunt van fenol waardoor het fenol werd afgedestilleerd tezamen met een deel van het N-methylpyrrolidon werd het polymeer opnieuw opgelost.

De polymerisatie werd verder gedurende 6 uur bij 230°C voortgezet onder afdestillatie van nevenprodukten alcohol en fenol. De polymerisatie verliep homogeen tot uiteindelijk een visceuse polymeeroplossing werd verkregen. Wanneer een deel van deze oplossing als monster opnieuw werd neergeslagen in water, werd een vlokachtige vaste stof verkregen met een intrinsieke viscositeit van 0,25 dl/g, als gemeten in cresol bij 30°C. De achterblijvende oplossing van waaruit het oplosmiddel was afgedestilleerd, werd verder gedurende 9 uur bij 240°C onder een verlaagde druk van 1 mm Hg verhit, waarna een amberkleurige vastestof werd verkregen. De vastestof werd opgelost in m-cresol en in ethanol gevoerd om opnieuw te worden neergeslagen. Het aldus neergeslagen polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,39. De film die uit de m-cresoloplossing was gegoten werd aanvankelijk bij 130°C gedroogd, verhit bij 300°C gedurende 5 minuten, waarna

7316064

men een taaië buigbare film verkreeg.

Het infrarood absorptiespectrum van het polymeer toonde de voor hydantoïne karakteristieke absorpties bij 17080 cm^{-1} en 1720 cm^{-1} en die van de amidebinding bij 1650 cm^{-1} . Het spectrum kwam goed overeen met dat van een afzonderlijk bereide polymeer via de polymerisatie van m-ethoxy-carbonylmethylaminobenzoezuur en 4,4-difenylmethaandiisocyaanaat.

Voorbeeld XXXI

4,46 g (0,02 mol) p-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 30 ml N-methylpyrrolidon en op dezelfde wijze gepolymeriseerd als in voorbeeld I. Aldus werd een polymeer verkregen met een intrinsieke viscositeit in m-cresol van 0,21.

Voorbeelden XXXII-XLIII

In deze voorbeelden werden poly(hydantoïne-amiden) bereid op de wijze volgens voorbeeld XXX uit verschillende carboxylgroep-bevattende glycinederivaten, polyamines en diarylcarbonaat. De soorten en hoeveelheden van de uitgangsverbindingen, carboxylgroep-bevattende glycinederivaten (I), polyamines (II) en diarylcarbonaat (III) alsmede de repeterende structurele eenheden (IV) van de producten worden in het formuleblad aangegeven. Tevens worden de reactieomstandigheden en de waarden van de elementair analyse alsmede de karakteristieke absorpties in het infrarood absorptiespectrum van de producten weergegeven in tabel B.

Voorbeeld XXXII

Zie formules 251-254 van het formuleblad.

Voorbeeld XXXIII

Zie formules 255-258 van het formuleblad.

Voorbeeld XXXIV

Zie formules 259-262 van het formuleblad.

Voorbeeld XXXV

Zie formules 263-266 van het formuleblad.

Voorbeeld XXXVI

Zie formules 267-270 van het formuleblad.

7316064

Voorbeeld XXXVII

Zie formules 271-274 van het formuleblad.

Voorbeeld XXXVIII

Zie formules 275-278 van het formuleblad.

5

Voorbeeld XXXIX

Zie formules 279-282 van het formuleblad.

Voorbeeld XL

Zie formules 283-286 van het formuleblad.

Voorbeeld XLI

10

Zie formules 287-290 van het formuleblad.

Voorbeeld XLII

Zie formules 291-294 van het formuleblad.

Voorbeeld XLIII

Zie formules 295-298 van het formuleblad.

15

7316064

Vb. Opgesmiddeel Polymerisatie 1)			I n t r i n s e k e		K a r a k t e r i s t i s c h e		E l e m e n t a i r e a n a l y s e		
(ml)	temp/uur/druk	(°C/uur/mm Hg abs)	viscositeit (dl/g)	(N-methyl-pyrrolidon, 30°C)	absorpties in infrarood spectrum (cm ⁻¹)	waarden	C(%)	H(%)	N(%)
XXXII N-methyl-pyrrolidon (8)	220/10 en 240/10/1		0,35		3350,1650(amide) 1770,1710(hydantoïne)	berekend 63,77 63,52 gevonden 6,36 6,15	13,95 14,25		
XXXIII dimethyl-acetamide (8)	190/10 en 240/10/1		0,25		3400,1650(amide) 1770,1710(hydantoïne)	berekend 69,85 7,39 gevonden 69,83 7,21	10,63 10,96		
XXXIV id. (10)	290/10 en 240/10/1		0,31		3400,1650(amide) 1770,1710(hydantoïne)	berekend 60,12 6,36 gevonden 60,35 6,31	9,15 9,52		
XXXV N-methyl-pyrrolidon (40)	240/9 en 250/9/1		0,32		3400,1650(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend 68,56 3,92 gevonden 68,21 3,71	10,91 10,88		
XXXVI id. (10)	230/5 en 250/9/1		0,10		3300,1655(amide) 1775,1720(hydantoïne)	berekend 66,98 3,91 gevonden 66,76 3,83	13,59 13,73		
XXXVII dimethyl-formamide (15)	230/5 en 250/9/1		0,29		3400,1655(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend 66,44 4,26 gevonden 66,38 4,13	13,68 13,86		
XXXVIII N-methyl-pyrrolidon (5)	230/10		0,21		3400,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend 60,99 8,53 gevonden 60,73 8,32	14,23 14,11		
XXXIX id. (6)	230/10		0,31		3400,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend 67,85 9,06 gevonden 67,78 9,32	10,79 10,58		

vervolg tabel B

XL	dimethyl- formamide (8)	230/10 en 230/5/1	0,28	3400,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend gevonden	70,01 70,03	6,14 6,32	11,13 11,32
XLI	N-methyl- pyrrolidon (7)	230/10	0,16	3350,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend gevonden	64,74 64,76	6,71 6,38	13,33 13,52
XLII	id. (10)	230/10	0,23	3400,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend gevonden	60,87 60,76	6,60 6,73	8,87 8,53
XLIII	id. (10)	230/10	0,29	3400,1660(amide) 1770,1715(hydantoïne)	berekend gevonden	72,53 72,63	4,82 4,52	10,57 10,59

1) polymerisatie bij normale druk indien niet aangegeven.

73160-64

Voorbeeld XLIV

3,70 g (0,01 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 15 ml m-cresol en geleidelijk van kamertemperatuur tot 180°C verhit gedurende 2 uur. Het systeem werd verder onder verhitting gedurende 3 uur bij 200°C gecondenseerd en men verkreeg een oplossing van een hydantoïne oligomeer dat eindstandig fenylcarbamaat bevatte. Aan de oplossing werd daarna 1,92 g trimellitinezuuranhydride toegevoegd en onder verhitting gedurende 20 uur bij 200°C gepolymeriseerd. De aldus verkregen polymeroplossing leverde een taaie en buigbare bekledingsfilm, bij uitschrijven op een koperplaat, voorafgaande droging en verhitting gedurende 8 uur bij 300°C.

Voorbeeld XLV

8,16 g trimellitinezuuranhydride en 9,90 g 4,4'-diaminodifenylmethaan werden toegevoegd aan een gemengde oplosmiddel samengesteld 20 ml m-cresol en 5 ml xyleen, geleidelijk verhit in een stikstofatmosfeer en tenslotte verhit op 200°C gedurende 3,5 uur en gepolymeriseerd onder afdestillatie van het gevormde water. Aan de verkregen oplossing werden 2,78 g N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan en 12,32 g difenylcarbonaat toegevoegd en verhit op 200°C gedurende 14 uur onder roeren. Verder werd aan het verkregen polymeer 0,96 g trimellitinezuuranhydride, 1,31 g trihydroxyethylisocyanuraat en 0,2 g tetrabutyltitanaat toegevoegd en bij 200°C gedurende 3 uur geroerd. De aldus gevormde oplossing werd op een koperplaat aangebracht, van tevoren gedroogd en gedurende 5 minuten bij 300°C verhit waarna men een taaie, buigbare film verkreeg.

In de thermogravimetrische analyse van het polymeer (in lucht, verhittingsnelheid 5°C/min) werd praktisch geen gewichtsverlies waargenomen tot 350°C en een snel gewichtsverlies werd eerst waargenomen bij 480°C. Aldus had het polymeer een uitstekende hitte-stabiliteit.

Voorbeeld XLVI

3,35 g (0,15 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 3,96 g (0,02 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 20 ml N-methylpyrrolidon en . .

geleidelijk in een stikstofstroom onder roering verhit. Het systeem werd tenslotte gehandhaafd op 190°C en gedurende 7 uur in reaktie gebracht onder afdestillering van de nevenprodukten ethanol en fenol tezamen met een deel van het N-methylpyrrolidon. Verder werden 10 ml N-methylpyrrolidon toegevoegd en 1,61 g (0,005 mol) benzofenontetracarbonsuur-anhydride werd vier keer in een kwart hoeveelheid toegevoegd met 15 minuten tussenpozen. Na drie uur extra polymerisatie bij 190°C werd het verkregen polymeer aangebracht op een glaslaag, gedroogd en verhit bij 300°C gedurende 5 minuten en verkreeg men een taaie buigbare film. Het infrarood absorptiespectrum van het polymeer vertoonde de absorpties van de hydantoinering en de imidebinding bij 1780 cm⁻¹ en 1710 cm⁻¹ en die van de amidebinding bij 1650 cm⁻¹.

Voorbeeld XLVII

2,78 g (0,0075 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,49 g (0,0075 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 0,685 g (0,005 mol) m-aminobenzoezuur en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden opgelost in 10 ml N-methylpyrrolidon en geleidelijk in een stikstofstroom onder roering verhit tot de temperatuur 230°C bereikte. Bij die temperatuur werd het systeem verder gedurende 5 uur geroerd onder afdestillering van de ethanol en fenolnevenprodukten. Een deel van de amberkleurige vernisachtige vloeistof werd in een grote hoeveelheid water gevoerd onder roeren waarbij een neerslag werd gevormd, dat werd gewonnen, gewassen met ethanol, gefiltreerd en gedroogd, waarna men een poedervormig geelachtig bruin poly(amide-hydantoïne) verkreeg met een intrinsieke viscositeit van 0,41 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C). Het infrarood absorptiespectrum van het produkt vertoonde de karakteristieke absorpties van de amidebinding bij 3350 cm⁻¹ en 1650 cm⁻¹ en die van hydantoïne bij 1770 cm⁻¹ en 1755 cm⁻¹, waardoor aldus de vorming van poly(amide-hydantoïne) werd bevestigd. De rest van de amberkleurige vernisachtige vloeistof werd op een koperplaat gesmeerd, aanvankelijk gedroogd bij 150°C gedurende een uur en verhit bij 300°C gedurende 5 uren, waarna een roodachtige bruine, taaie bekleding werd verkregen, aanwijzende dat het produkt geschikt is als een isolerende verf.

Voorbeeld XLVIII

7316064

2,78 g (0,0075 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,49 g (0,0075 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 0,655 g (0,005 mol) -aminocapronzuur en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 10 ml N-methylpyrrolidon en op dezelfde wijze gepolymeriseerd als in voorbeeld XLVII. Aldus werd een poly (amide-hydantoïne) verkregen met een intrinsieke viscositeit van 0,43 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C) verkregen, waarvan de structuur werd bevestigd door een infrarood absorptiespectrum dat absorpties van de amidebinding bij 3350 cm⁻¹ en 1650 cm⁻¹ vertoonde en die van hydantoïne bij 1770 cm⁻¹ en 1720 cm⁻¹.

Voorbeelden XLIX-LX

In deze voorbeelden werden verschillende hydantoinering-bevattende polymeren (IV) uit verschillende glycinederivaten (I) polyaminen (II), een copolymeriserende component (V) en diarylcarbonaat (III) bereid op de wijze als van voorbeelden XLIV-XLVIII. De soorten en hoeveelheden van de uitgangsmaterialen (I), (II), (III) en (V) alsmede de repeterende structurele eenheden (IV) van de produkten worden in het formuleblad weergegeven. Tevens worden de reactie-omstandigheden en de karakteristieke absorpties in de infrarood spectra van de produkten weergegeven in tabel C.

Voorbeeld IL

Zie formule 299-303 van het formuleblad.

Voorbeeld I

Zie formules 304-308 van het formuleblad.

Voorbeeld LI

Zie formules 309-313 van het formuleblad.

Voorbeeld LII

Zie formules 314-318 van het formuleblad.

Voorbeeld LIII

Zie formules 319-323 van het formuleblad.

Voorbeeld LIV

Zie formules 324-328 van het formuleblad.

Voorbeeld LV

Zie formules 329-333 van het formuleblad.

Voorbeeld LVI

... Zie formules 334-338 van het formuleblad.

7316064

Voorbeeld LVII

Zie formules 339-343 van het formuleblad.

Voorbeeld LVIII

Zie formules 344-348 van het formuleblad.

5 Voorbeeld LIX

Zie formules 349-353 van het formuleblad.

Voorbeeld LX

Zie formules 354-358 van het formuleblad.

Voorbeeld LXI

10 Zie formules 359-363 van het formuleblad.

Voorbeeld LXII

Zie formules 364-368 van het formuleblad.

Voorbeeld LXIII

Zie formules 369-373 van het formuleblad.

15

7316064

T A B E L C

Vb. nr.	oplosmiddel	polymerisatie temp/tijd/druk (°C/uur/mm Hg abs.)	1) Intrinsieke viscositeit (dl/g)	Karakteristieke absorpties in infrarood absorptiespectrum (N-methylpyrrolidon 30°C) (cm ⁻¹)
II	N-methyl-pyrrolidon (20)	230/5	0,36	3350, 1660 (amide) 1770, 1720 (hydantoïne)
I	id. (20)	230/6	0,37	1775, 1720 (hydantoïne, imide)
LI	cresol (20)	200/3 en 200/6/1	0,13	1775, 1720 (hydantoïne, imide)
LII	N-methyl-pyrrolidon (30)	220/8	0,37	3400, 1660 (amide) 1770, 1715 (hydantoïne, imide)
LIII	id. (30)	210/8	0,25	3400, 1665 (amide) 1770, 1710 (hydantoïne, imide)
LIV	id. (30)	250/3	0,33	3400, 1655 (amide) 1770, 1710 (hydantoïne, imide)
IV	id. (25)	230/5	0,21	3350, 1660 (amide) 1770, 1720 (hydantoïne, imide)

1) polymerisatie bij normale druk indien niet aangegeven.

7316064

T a b e l C

Voor- beeld	Oplosmiddel (cm ³)	Polymerisatie temp./tijd/druk ') °C/uur/ mm kwik abs.	Intrinsieke viscositeit (dl/g) N-methylpyrrolidon, 30°C	Karakteristieke absorptie in infrarood absorptiespectrum (cm ⁻¹)
LVI	N-methylpyrro- lidon (20)	230/10	0,33	3350, 1660 (amide) 1775, 1715 (hydantoïne)
LVII	idem (20)	230/5	0,32	3350, 1660 (amide) 1775, 1715 (hydantoïne, imide)
LVIII	idem (30)	210/30	niet oplosbaar	1770, 1720 (hydantoïne, imide)
LIX	idem (20)	220/8	0,31	3350, 1660 (amide) 1775, 1725 (hydantoïne)
LXI	idem (15)	200/5	0,34	3300, 1635 (amide) 1770, 1720 (hydantoïne)
LXII	idem (20)	220/5	0,32	3300, 1655 (amide) 1770, 1720 (hydantoïne, imide)
LXIII	idem (20)	200/5	0,39	3300, 1655 (amide) 1770, 1720 (hydantoïne, imide)
LXIV	idem (10)	230/5	0,29	3300, 1660 (amide) 1775, 1720 (hydantoïne)

') indien niet aangegeven polymerisatie bij normale druk

Voorbeeld LXIV

2,23 g (0,01 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur,
1,37 g (0,01 mol) m-aminobenzoezuur en 2,14 g (0,01 mol) difenyl-
carbonaat werd toegevoegd aan 15 ml N-methylpyrrolidon en geleidelijk
in een stikstofstroom onder roeren verhit. Het systeem werd uiteinde-
lijk tot reactie gebracht bij 200°C gedurende 5 uur waarbij de neven-
produkten ethanol en fenol werden afgedestilleerd. Daarna werd 1,98
g (0,01 mol) 4,4'-diamino-difenylmethaan en 4,28 g (0,02 mol) difenyl-
carbonaat toegevoegd, gevolgd door een 5 uur durende reactie bij 200°C.
Een deel van het verkregen roodachtige bruine visceuse materiaal werd
opnieuw neergeslagen in water. Het neerslag werd door filtratie
gewonnen, met water gewassen en gedroogd en men verkreeg een geel-
achtig bruin poeder met een intrinsieke viscositeit van 0,28 dl/g
(gemeten in N-methylpyrrolidon, 30°C). Het infrarood absorptiespec-
trum van het polymeer toonde de karakteristieke absorpties van
amide bij 3400 cm⁻¹ en 1650 cm⁻¹ en die van hydantoine bij 1770 cm⁻¹
en 1720 cm⁻¹, aangevende dat een polymeer met de structuur volgens
formule 374 van het formuleblad was gevormd.

Voorbeeld LXV

2,80 g (0,01 mol) van m-bis(ethoxycarbonylmethylamino)
benzeen, 2,74 g (0,02 mol) m-aminobenzoezuur en 4,28 g (0,02 mol)
difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 15 ml N-methylpyrrolidon en
geleidelijk in een stikstofstroom onder roering verhit. Het systeem
werd tenslotte bij 200°C gedurende 5 uur in reactie gebracht, waar-
bij de nevenprodukten ethanol en fenol werden afgedestilleerd. Daar-
na werd 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,28 g (0,02
mol) difenylcarbonaat toegevoegd en de reactie gedurende 5 uur bij
200°C onder roering voortgezet. De aldus verkregen visceuse vloeistof
had een intrinsieke viscositeit van 0,33 dl/g (gemeten in N-methyl-
pyrrolidon bij 30°C). Het infrarood absorptiespectrum van het produkt
vertoonde de karakteristieke absorpties van de amidebinding bij
3400 cm⁻¹ en 1650 cm⁻¹ en die van hydantoine bij 1770 cm⁻¹ en 1720 cm⁻¹,
waardoor aldus de vorming van een polymeer volgens de structuur van
de formule 375 van het formuleblad werd bevestigd.

Voorbeeld LXVI

7316064

4,46 g (0,02 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 25 ml N-methylpyrrolidon en aan een eerste trapsreactie onderworpen op de wijze als volgens voorbeeld LXV. Daarna werden 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat toegevoegd en liet men het systeem de tweede trapsreactie ondergaan op dezelfde wijze als volgens voorbeeld LXV. Aldus werd een hydantoine-amide verkregen met een intrinsieke viscositeit van 0,32 dl/g. Het infrarood absorptiespectrum van het produkt vertoonde de karakteristieke absorpties van de amidebinding bij 3400 cm^{-1} en 1650 cm^{-1} en die van hydantoine bij 1770 cm^{-1} en 1720 cm^{-1} , waardoor aldus de vorming van een polymeer met de structurele eenheid als volgens formule 376 van het formuleblad werd bevestigd.

Voorbeeld LXVII

3,70 g (0,01 mol) N,N'-bis(ethoxycarbonylmethyl)-4,4'-diaminodifenylmethaan, 2,74 g (0,02 mol) m-aminobenzoezuur en 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 20 ml N-methylpyrrolidon en geleidelijk in een stikstofstroom onder roering verhit. Bij de temperatuur van 200°C werd de reactie gedurende een extra 8 uur bij die temperatuur voortgezet, waarbij de nevenprodukten ethanol en fenol werden afgedestilleerd. Daarna werd 20 mg lithiumhydroxyde aan het systeem toegevoegd gevolgd door een uur verhitting bij 200°C onder roering. Verder werd 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan toegevoegd en het systeem gedurende een extra 5 uur bij 200°C verhit. Aldus werd een visceuse vloeistof verkregen. Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,32 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C) en had een infrarood absorptiespectrum met de karakteristieke absorpties van de amidebinding bij 3400 cm^{-1} en 1660 cm^{-1} en die van hydantoine bij 1770 cm^{-1} en 1720 cm^{-1} . Aldus werd bevestigd dat het polymeer een structuur had als volgens formule 377 van het formuleblad.

Wanneer de vloeistof werd gesmeerd op koperplaat, aanvankelijk gedroogd bij 150°C gedurende een uur en daarna verhit op 300°C gedurende 5 minuten werd een taaie bekledingsfilm verkregen.

7316064

Voorbeeld LXVIII

5 4,46 g (0,02 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur,
1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 8,56 g (0,04 mol)
difenylcarbonaat werden opgelost in 20 ml N-methylpyrrolidon en
gedurende 8 uur bij 200°C op de wijze als volgens voorbeeld LXVII in
reaktie gebracht. Daarna werd 20 mg lithiumhydroxyde toegevoegd,
gevolgd door een uur verhitting bij 200°C en daarna werd 1,16 g
(0,01 mol) hexamethyleendiamine toegevoegd, opnieuw gevolgd door een
verhitting gedurende 5 uur bij 200°C. Aldus werd een visceuse vloeis-
10 verkregen als resultaat van de polymerisatie, die een intrinsieke
viscositeit had van 0,35 dl/g (gemeten in N-methylpyrrolidon bij
30°C). Het infrarood absorptiespectrum van het polymeer vertoonde
de karakteristieke absorpties van de amidegroep bij 3400 cm⁻¹ en
1660 cm⁻¹ en die van hydantoine bij 1775 cm⁻¹ en 1715 cm⁻¹, waardoor
15 aldus de vorming van een copolymeer met de structuur volgens de
formule 378 van het formuleblad werd bevestigd.

Voorbeeld LXIX

20 2,23 g (0,01 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur,
1,37 g (0,01 mol) aminobenzoezuur en 6,42 g (0,03 mol) difenyl-
carbonaat werden toegevoegd aan 15 ml N-methylpyrrolidon en gedurend
8 uur bij 200°C op dezelfde wijze als volgens voorbeeld LXVII in
reaktie gebracht. Daarna werd 20 mg lithiumhydroxyde toegevoegd en
het systeem verder gedurende een uur bij 200°C verder verhit, ge-
volgd door een aansluitende toevoeging van 2,10 g (0,01 mol) 4,4'-
25 diaminodicyclohexylmethaan (cis/trans = 30/70) en een reaktietijd
van 3 uur bij 200°C. Aldus werd een visceuse vloeistof verkregen.

Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,27 dl/g
(gemeten in N-methylpyrrolidon bij 30°C) en het infrarood absorptie-
spectrum vertoonde de karakteristieke absorpties van de amidebinding
30 bij 3400 cm⁻¹ en 1660 cm⁻¹ en die van hydantoine bij 1775 cm⁻¹ en
1715 cm⁻¹, waardoor de vorming van een copolymeer met de structuur
volgens formule 379 van het formuleblad werd bevestigd.

Voorbeeld LXX

35 3,70 g N,N'-bis(ethoxycarbonylmethyl)-4,4'-diaminodifenyl
methaan, 2,74 g (0,02 mol) m-aminobenzoezuur en 8,56 g (0,04 mol)
difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 20 ml cresol en onder roerin

7316064

met een stikstofstroom onder verhitting bij 200°C in reaktie gebracht. Het bij de reaktie gevormde nevenprodukt ethanol werd uit het systeem afgedestilleerd. Daarna werd 20 mg lithiumhydroxyde aan het systeem toegevoegd, gevolgd door een uur verhitting en roering bij 200°C, toevoeging van 2,28 g (0,01 mol) bisfenol A en een 3 uur reaktietijd, onder het afdestilleren van het nevenprodukt fenol. Na verhitting van het residu bij 250°C gedurende 2 uur en daarna bij 300°C gedurende 5 uur onder een verlaagde druk van 1 mm Hg werd een donkerbruine polyester-hydantoïne) verkregen. Het infrarood absorptiespectrum van het polymeer vertoonde de karakteristieke absorpties van hydantoïne bij 1770 cm⁻¹ en 1720 cm⁻¹ en die van de esterbinding die de hydantoïne-absorpties overlapt bij 1720 cm⁻¹.

De structuur van het polymeer was als volgens formule 380 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXI

2,23 g (0,01 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 1,37 g (0,01 mol) m-aminobenzoezuur, 6,42 g (0,03 mol) difenylcarbonaat en 2,28 g (0,01 mol) bisfenol A werden op dezelfde wijze als volgens voorbeeld LXX in reaktie gebracht onder gebruik van 50 mg tetrabutyltitanaat als de katalysator in plaats van lithiumhydroxyde. Aldus werd een poly(ester-hydantoïne) met de formule 381 van het formuleblad verkregen.

Voorbeeld LXXII

Een poly(ester-hydantoïne) met de structuur volgens formule 382 van het formuleblad werd op dezelfde wijze als in voorbeeld LXX bereid, uitgaande van 4,46 g (0,02 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 1,98 g (0,01 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 8,56 g (0,04 mol) difenylcarbonaat en 2,28 g (0,01 mol) bisfenol A.

Voorbeeld LXXIII

(Eerste trapsreaktie)

3,70 g (0,01 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 2,18 g (0,02 mol) m-aminofenol en 6,42 g (0,03 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 10 ml cresol en gedurende 5 uur onder roering in een stikstofstroom verhit tot 200°C, waarbij het nevenprodukt ethanol werd afgedestilleerd.

7316064

(Tweede trapsreactie)

Vervolgens werden 10 mg lithiumhydroxyde toegevoegd en werden het cresoloplosmiddel en het als nevenprodukt gevormde fenol uit het systeem afgedestilleerd door verhitting bij 200°C onder roering. Daarna werd het residu verhit bij 250°C gedurende 2 uur en bij 300°C gedurende 5 uur onder een verlaagde druk van 1 mm Hg. Aldus werd een donkerbruine poly(carbonaat-hydantoïne) verkregen met een infrarood absorptiespectrum dat de karakteristieke absorptie van hydantoïne bij 1770 cm^{-1} en 1715 cm^{-1} en die van de carbonaatbinding vertoonde die samenviel met de hydantoïne-absorptie. Verder verdween de karakteristieke absorptie van de hydroxylgroep bij 3400 cm^{-1} . Aldus werd bevestigd, dat de polymeer structuur gelijk was aan die volgens formule 383 van het formuleblad.

De elementaire analyse van het polymeer kwam overeen met de berekende waarden: C 66,95%, H 3,73% en N 9,63% (berekende waarden: C 66,89%, H 3,86% en N 9,75%). De thermogravimetrische analyse van het polymeer (in lucht, verhittingssnelheid 5°C/min) toonde aan, dat een 10% gewichtsvermindering plaatsvond bij 350°C.

Voorbeeld LXXIV

(Eerste trapsreactie).

2,23 g (0,01 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 1,09 g (0,01 mol) m-aminofenol en 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 8 ml cresol en op 200°C gedurende 5 uur verhit onder roering in stikstofstroom. Het gedurende de reactie gevormde nevenprodukt ethanol werd door destillatie verwijderd.

(Tweede trapsreactie).

Daarna werden 10 mg lithium-hydroxyde toegevoegd en het oplosmiddel en fenol werden onder verhitting bij 200°C afgedestilleerd. Het residu werd verder gepolymeriseerd bij 200°C gedurende een uur, bij 250°C gedurende 2 uur en tenslotte bij 300°C gedurende 5 uur onder een verlaagde druk van 1 mm Hg. Aldus werd een donkerbruine poly(ester-hydantoïne) verkregen, met een infrarood absorptiespectrum die de karakteristieke absorpties van hydantoïne bij 1760 cm^{-1} en 1725 cm^{-1} vertoonde met die van carbonzuur bij 2000-3500 cm^{-1} en 1700 cm^{-1} , waarbij die van de hydroxylgroep bij 3400 cm^{-1} verdween. Het analyse-

7316064

resultaat bevestigde de vorming van een polymeer volgens formule 384 van het formuleblad.

De elementair analyse van het polymeer kwam goed overeen met de berekende waarden: C 65,28%, H 3,45% en N 9,68% (berekende waarden: C 65,30%, H 3,43% en N 9,52%).

De thermogravimetrische analyse van het polymeer (in lucht, verhittingssnelheid 5°C/minuut) toonde een hoge hitte-stabiliteit aan, waarbij een 10 % gewichtsverlies optrad bij een temperatuur van 350°C.

Voorbeeld LXXV-LXXXI

In deze voorbeelden werden verschillende poly(carbonaathydantoïne) en poly(ester-hydantoïne) polymeren (4) bereid uit verschillende glycinederivaten (1), amines (2) en diarylcarbonaten (3) op de wijze gelijk aan voorbeelden LXXIII of LXXIV. De soorten en toegepaste hoeveelheden van de uitgangsmaterialen (1), (2) en (3) en de repeterende structurele eenheden (4) van de produkten worden weergegeven in het formuleblad. Tevens worden de reactieomstandigheden alsmede de elementair analysewaarden en de infrarood absorptie-analyseresultaten van de produkten weergegeven in tabel D.

Voorbeeld LXXV

Zie formules 385-388 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXVI

Zie formules 389-392 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXVII

Zie formules 393-396 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXVIII

Zie formules 397-400 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXIX

Zie formules 401-404 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXX

Zie formules 405-408 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXXI

Zie formules 409-412 van het formuleblad.

731'60 64

T A B E L D

Vb. nr.	oplosmiddel (ml)	Katalysator (mg)	Eerste traps- reaktie om- standigheden temp/tijd (°C/uur)	Tweede traps- reaktie om- standigheden temp/tijd/ druk (°C/uur/ mm Hg abs.)	Karakteris- tieke absorpties in infrarood absorptiespectrum (cm ⁻¹)	Elementaire Analyse waarden	C(%)	H(%)	N(%)
LXXXV	cresol (10)	I ₂ OH (10)	200/5	250/2 300/4/1	1745, 1710 (hydantoïne)	berekend 61,90 3,33 gevonden 61,73 3,85	11,57	11,58	
LXXXVI	Id. (10)	TH(OBu) ₄ (100)	200/5	250/1 300/3/1	1765, 1705 (hydantoïne)	berekend 68,01 3,67 gevonden 68,23 3,68	5,67	5,66	
LXXXVII	Id. (10)	Id. (100)	200/5	250/1 300/3/1	1760, 1705 (hydantoïne)	berekend 59,36 5,34 gevonden 59,52 5,25	0,89	9,73	
LXXXVIII	Id. (8)	I ₂ OH (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770, 1720 (hydantoïne)	berekend 65,30 3,43 gevonden 65,46 3,22	9,52	9,85	
LXXXIX	Id. (8)	Ca(OH) ₂ (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770, 1720 (hydantoïne)	berekend 65,30 3,43 gevonden 65,15 3,46	9,52	9,38	
LXXX	Id. (8)	I ₂ OH (5)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770/1710 (hydantoïne)	berekend 65,30 3,43 gevonden 65,52 3,58	9,52	9,63	
LXXXI	Id. (8)	Sb ₂ O ₅ (16)	200/5	200/1 250/2 300/5/1	1770/1710 (hydantoïne)	berekend 57,93 4,06 gevonden 57,73 4,96	9,65	9,82	

1) Gepolymeriseerd bij normale druk indien niet aangegeven.

7316064

Voorbeeld LXXXII

(Eerste trapsreactie)

3,70 g (0,01 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diamino-
difenylmethaan, 2,18 g (0,02 mol) m-aminofenol en 4,28 g (0,02 mol)
5 difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 15 ml cresol en bij 200°C
gedurende 5 uur onder roeren in een stikstofatroom verhit. Het gedurende
de reactie gevormde nevenprodukt ethanol werd uit het systeem ver-
wijderd door destillatie.

(Tweede trapsreactie).

10 Daarna werd 4,28 g (0,02 mol) difenylcarbonaat, 2,28 g (0,01
mol) bisfenol A en 50 mg lithiumhydroxyde toegevoegd en het systeem
werd continu bij 200°C gepolymeriseerd waarbij het cresoloplosmiddel
en het als nevenprodukt gevormde fenol tezamen met de stikstofstroom
werden afgedestilleerd.

15 (Derde trapsreactie)

Vervolgens werd de temperatuur opgevoerd tot 250°C en na
een uur verder tot 300°C. Bij deze temperatuur liet men het systeem
gedurende 3 uur polymeriseren onder een verlaagde druk van 1 mm Hg.
Aldus werd een poly(carbonaat-hydantoïne)copolymeer verkregen met de
20 structuur volgens formule 413 van het formuleblad, in de vorm van een
zwartachtige bruine vastestof.

Voorbeeld LXXXIII

3,70 g (0,01 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-di-
aminodifenylmethaan, 2,74 g (0,02 mol) m-aminofenol, 4,28 g (0,02 mol)
25 difenylcarbonaat en 3,18 g (0,01 mol) difenyltereftalaat werden op
dezelfde wijze als voorbeeld LXXXII in reactie gebracht. Aldus werd
een poly(ester-hydantoïne) met de structuur volgens formule 414 van
het formuleblad verkregen.

Voorbeelden LXXXIV-LXXXVIII

30 8. In deze voorbeelden werden verschillende hydantoinering-
bevattende polymeren (IV) uit verschillende glycinederivaten (I),
amines (II), copolymeriseerbare componenten (V) en diarylcarbonaten
(III) op dezelfde wijze als volgens voorbeeld LXXXII bereid. De soorten
en hoeveelheden van de uitgangsmaterialen (I), (II), (III) en (V) en
35 de repeterende structurele eenheden (IV) van de produkten worden weer-

7316064

gegeven in het formuleblad. Tevens worden de reactieomstandigheden van de voorbeelden weergegeven in tabel E.

Voorbeeld LXXIV

Zie formule 415-419 van het formuleblad.

5

Voorbeeld LXXXV

Zie formule 420-424 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXXVI

Zie formule 425-429 van het formuleblad.

Voorbeeld LXXXVII

Zie formule 430-434 van het formuleblad.

10

Voorbeeld LXXXVIII

Zie formule 435-439 van het formuleblad.

15

T A B E L E

Vb. nr.	oplosmiddel (ml)	katalysator (mg)	Eerste traps- reactie om- standigheden (temp/tijd °C/uur)	Tweede traps- reactie omstan- digheden (temp/tijd °C/uur)	Derde transreactie omstandigheden temp./tijd/druk (°C/uur/mm Hg abs.)
LXXXIV	cresol (15)	I ₂ OH (20)	200/5	200/2	250/1 300/3/1
LXXXV	id. (30)	id. (30)	210/5	200/2	250/1 300/3/1
LXXXVI	id. (20)	id. (20)	220/5	230/5	250/2 290/4/1
LXXXVII	id. (20)	id. (20)	200/5	220/2	250/2 290/4/1
LXXXVIII	id. (20)	id. (20)	200/5	210/5	200/1 250/2 300/5/1

1) polymerisatie bij normale druk, indien niet aangegeven.

7316064

Voorbeeld IXC

17,3 g (0,09 mol) trimellitinezuuranhydride en 19,8 g (0,1 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan werden toegevoegd aan een gemengd oplosmiddel bestaande uit 60 g m-cresol en 40 ml xyleen en gedurende een uur onder roeren bij 180-210°C verhit. Het als nevenprodukt gevormde water werd azeotropisch afgedestilleerd met xyleen. Daarna werd het systeem verhit op 240°C gedurende bij benadering 30 minuten onder roering, tot de concentratie van vastestof bij benadering 70% was, gevolgd door een extra 3 uur verhitting en terugvloei-koeling bij 240°C. Na toevoeging van 200 g cresol werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide) met eindstandige aminogroepen verkregen, die een intrinsieke viscositeit had van 0,26 dl/g (gemeten in cresol bij 30°C). Aan de cresolvloeistof werden 37,0 g (0,1 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 17,8 g (0,09 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, en 42,8 g (0,2 mol) difenylcarbonaat toegevoegd en gedurende 5 uur onder roering bij 220°C verhit. Het als nevenprodukt gedurende de reactie gevormde ethanol werd tezamen met cresol afgedestilleerd en het systeem werd geconcentreerd tot de polymeerconcentratie 30 gew.% bereikte. Aldus werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide-hydantoïne) verkregen. De vloeistof leverde een taaie, buigbare bekledingsfilm na bestrijking op een koperplaat, en voorafgaande droging bij 150°C gedurende een uur en verhitting bij 300°C gedurende 5 minuten.

Voorbeeld XC

19,2 g (0,1 mol) trimellitinezuuranhydride en 17,82 g (0,09 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan werden toegevoegd aan een gemengd oplosmiddel samengesteld uit 60 g cresol en 30 ml xyleen en gedurende een uur onder roering verhit op 180-210°C. Het gedurende de reactie als nevenprodukt gevormde water werd azeotropisch afgedestilleerd met xyleen. Na verdere verhitting van het systeem bij 240°C gedurende bij benadering 30 minuten nam het vastestofgehalte van het systeem toe tot bij benadering 70%, gevolgd door een extra verhitting en terugvloei-koeling gedurende 3 uur bij 240°C. Na toevoeging van 160 g cresol werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide) verkregen dat eindstandige carboxylgroepen bevatte. Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,21 dl/g (gemeten in cresol

bij 30°C) en het gehalte aan eindstandige carboxylgroepen was $8,4 \times 10^{-4}$ eq/g (vast stof). Aan de cresolvloeistof werden 37,0 g (0,1 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 22,6 g (0,114 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 24,4 g (0,114 mol) difenylcarbonaat toegevoegd, en het geheel werd gedurende 3 uur onder roering bij 230°C verhit. Het gedurende de reactie als nevenprodukt gevormde ethanol werd afgedestilleerd tezamen met een deel van het oplosmiddel en het systeem werd geconcentreerd tot het totale gewicht was verlaagd tot 310 g. Aldus werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide-hydantoïne) verkregen, die een taaië bekleedingsfilm gaf na bestrijking op een koperplaat, aanvankelijk droging bij 150°C gedurende een uur en daarna een nittebehandeling bij 300°C gedurende 5 minuten.

Voorbeeld XCI

Aan een gemengd oplosmiddel samengesteld uit 60 g cresol en 30 ml xyleen, werd 19,2 g (0,1 mol) trimellitinezuuranhydride en 17,82 g (0,09 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan toegevoegd en verhit op 180-210°C gedurende een uur onder roeren in een stikstofstroom. Het water dat als nevenprodukt gedurende de reactie werd gevormd werd azeotropisch afgedestilleerd met xyleen. Het systeem werd verhit op 240°C onder roering gedurende bij benadering 30 minuten en geconcentreerd tot het gehalte aan vastestof bij benadering 70% bereikte, gevolgd door een verdere 3 uur verhitting onder terugvloeiëkoeling bij 240°C. Na toevoeging van 60 g cresol werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide) die eindstandige carboxylgroepen bevatte, verkregen. Het polymeer had een intrinsieke viscositeit van 0,21 dl/g (gemeten in cresol bij 30°C) en het gehalte aan thermische carboxylgroepen was $8,4 \times 10^{-4}$ eq/g vaste stof. Aan de cresolvloeistof werd 22,3 g (0,1 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 22,6 g (0,114 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 24,4 g (0,114 mol) difenylcarbonaat toegevoegd en het geheel onder roering bij 230°C gedurende 3 uur verhit en geconcentreerd tot het vastestofgehalte bij benadering 70 gew.% bereikte. Daarna werd het systeem onder terugvloeiëkoeling bij 240°C gedurende 3 uur verhit en verdund met cresol tot een totaal gewicht van 260 g. Aldus werd een cresolvloeistof van poly(amide-imide-hydantoïne) verkregen, die een taaië film leverde na uitstrijking

7316064

op een koperplaat, aanvankelijke droging na 150°C gedurende 30 minuten en een hittebehandeling bij 300°C gedurende een uur.

Voorbeeld XCII

5 16,8 g (0,085 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 37,0 g (0,1 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 2,3 g (0,015 mol) 3,5-diaminobenzoezuur en 46,2 g (0,215 mol) diaryl-carbonaat werden opgelost in 100 g cresol, geleidelijk verhit in een stikstofstroom en verder gedurende 5 uur bij 200°C. Het als neven-
10 produkt gevormde ethanol en fenol werd afgedestilleerd tezamen met het cresol oplosmiddel en het systeem werd geconcentreerd tot het totale gewicht was verlaagd tot 180 g. Aan de verkregen vloeistof werd 0,5 g tetrabutyltitanaat toegevoegd, gevolgd door een uur verhitting bij 200°C, toevoeging van 3,9 g (0,015 mol) tris-hydroxyethylisocyanuraat en 1,0 g tetrabutyltitanaat en een 30 minuten verhitting bij 200°C
15 onder roering. Aldus werd een roodachtige bruine vloeistof verkregen. De vloeistof gaf een taaie bekledingsfilm na uitsmering op een koperplaat, na aanvankelijke droging bij 150°C en een hittebehandeling bij 300°C.

Voorbeeld XCIII

20 22,3 g (0,1 mol) m-ethoxycarbonylmethylaminobenzoezuur, 17,8 g (0,09 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan en 21,4 g (0,1 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan een gemengd oplosmiddel dat 60 ml cresol en 30 ml xyleen bevatte en geleidelijk in een stikstof-
25 stroom verhit. Bij een temperatuur van 200°C werd het systeem gedurende 3 uur onder roeren op die temperatuur gehandhaafd. Daarna werd het systeem gedurende 30 minuten bij 240°C verder verhit om het als nevenprodukt gevormde ethanol en fenol af te destilleren alsmede een deel van het cresol dat als oplosmiddel werd toegepast. Nadat het
30 systeem was geconcentreerd tot een totaal gewicht van 50 g werd de verhitting bij 240°C voortgezet gedurende een extra 3 uur onder terugvloeikoeling. Daarna werd 70 ml cresol toegevoegd om het systeem te ver-
dunnen, waaraan verder 6,9 g difenylcarbonaat en 0,5 g tetrabutyltitanaat werden toegevoegd en verhit onder roeren gedurende 30 minuten
35 bij 200°C, gevolgd door toevoeging van 1,8 g (0,013 mol) pentaerythrit en een 30 minuten verhitting bij 200°C onder roering. Aldus werd een

73.160 64

roodachtig bruine cresol vloeistof verkregen van poly(amide-hydantoine-ester) die een taaie bekledingsfilm gaf bij uitstrijking op een koperplaat, aanvankelijke droging bij 150°C gedurende 30 minuten en een hittebehandeling bij 300°C.

5 Voorbeeld XCIV

16,8 g (0,08 mol) 4,4'-diaminodifenylmethaan, 37,0 g (0,1 mol) N,N'-bis-ethoxycarbonylmethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan en 4,28 g (0,2 mol) difenylcarbonaat werden toegevoegd aan 110 ml cresol en geleidelijk in een stikstofstroom verhit. Bij een temperatuur van 10 200°C werd het systeem gedurende 5 uur onder roeren bij die temperatuur gehandhaafd. Het als nevenprodukt gedurende de bovenstaande reactie gevormde ethanol werd afgedestilleerd. Daarna werd 3,2 g polyethyleen-polyfenyleenpolyamine (diamine 57,6 gew.%, triamine 18,3 gew.%, tetra- 15 mine 11,3 gew.%, pentamine 6,5 gew.% en andere stoffen 6,3 gew.%; gemiddeld molecuulgewicht 249) toegevoegd, gevolgd door een 10 minuten roering bij 200°C. Aldus werd een roodachtige bruine cresolvloeistof van een polyhydantoine verkregen, die een taaie bekledingsfilm leverde bij uitstrijking op een koperplaat, aanvankelijke droging bij 150°C gedurende een uur en een hittebehandeling bij 200°C gedurende 20 30 minuten en bij 300°C gedurende 5 minuten.

De polymeren verkregen in de voorafgaande voorbeelden I, XXX, LXI en XCII werden elk aangebracht op elektrische draad om geïsoleerde draden te leveren. De prestaties daarvan zijn als weergegeven in tabel F.

T A B E L F

	Vb.1	Vb.XXX	Vb.LXI	Vb.XCII
Braadafmeting				
diameter blanke draad (mm)	1,000	1,000	1,000	1,000
diameter beklede draad (mm)	1,079	1,082	1,080	1,078
Uiterlijk	goed	goed	goed	goed
Buigbaarheidsproef (spilafmeting)	1d OK	1d OK	1d OK	1d OK
Speldegatjesproef (speldegatjes per 5m lengte)	0	0	0	0
Schuurweerstand				
(herhaalde schraapproef, 600g belasting, slagen)	98	106	89	136
Doorsnijdingstemperaturen (°C) (1 Kg belasting)	415	375	390	386
Hittebelastingsweerstand (270°C x 2 uur)	1d OK	1d OK	1d OK	1d OK
Doorslagspanning (KV/0.1 mm) beginwaarde	11	13,8	12,5	11,9
Na veroudering bij 240°C gedurende 168 uren	10,1	11,8	11,2	10,5
Chemische weerstand NaOH (10 %)	goed	goed	goed	goed

7316064

CONCLUSIES

1. Werkwijze ter bereiding van polymeren die in hun hoofdketens hydantoineringgroepen volgens de formule 4 van het formuleblad bevatten, waarin R_1 een waterstofatoom of een monovalente organische groep aangeeft en de ring is gebonden aan de hoofdketen van het pplymeër door de bindingen (1) en (3), of (2) en (3), waarbij elk van de bindingen (2) en (1) die niet is gebonden aan de hoofdketen gebonden is aan een waterstofatoom of een monovalente organische groep, omvattende het onderling in reactie brengen van (1) polyfunktionele glycinederivaten (1) die tenminste een glycinerest (G) bevatten, uitgedrukt door de formule (1) van het formuleblad, waarin Z een (a+b) valente organische groep, a een positief getal van 1-6 en b een positief getal van 1-5 is, waarbij de som van (a+b) een positief getal is van 2-6 en A elk gewenst type van een glycinerest volgens formule (G) aangeeft, in welke formule R_1 waterstof of een monovalente organische groep aangeeft en X een groep is gekozen uit de groep bestaande uit $-OR'$, $-SR'$, NHR' en $-N(R')_2$, waarbij R' een waterstofatoom of een monovalente organische groep betekent, die met de organische groep (Z) is gebonden door hetzij de binding (1) of (2) waarbij de andere binding gebonden is met een waterstofatoom of een monovalente organische groep, en waarin B tenminste een reactieve groep (B) is gekozen uit de groep bestaande uit (B-1), een primaire aminogroep,

(B-2) een hydroxylgroep,

(B-3) een carboxylgroep of een estergroep en daarvan, uitgedrukt door de formule $YOO-$, waarbij Y een waterstofatoom of een monovalente waterstofrest betekent en

(B-4) een carbonzure anhydridegroep die gebonden is aan de twee naburige koolstofatomen van de organische groep (Z) en funktionele derivaten van deze groepen.

(2) in tenminste de gelijktijdige aanwezigheid van een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2), wanneer de voornoemde polyfunktionele derivaten (1) (B) bevatten anders dan de primaire aminogroep (B-1), d.w.z. de reactieve groepen (B-2), (B-3) en/

7316064

f (B-4) als vermeld bij de formule (1) bevatten, waarbij deze verbindingen tenminste een funktionele groep (F) bevatten die in reaktie kan treden met de reactieve groep en tenminste een primaire aminogroep, met (3) een diarylcarbonaat (3) volgens de formule (3) van het formuleblad, waarin ϕ en ϕ' hetzelfde of verschillend kunnen zijn, en elk een monovalente aromatische groep aanduidt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de polyfunktionele glycinederivaten (1) tenminste een polyfunktionele verbinding zijn gekozen uit de groep bestaande uit

(1-1) polyfunktionele verbindingen (1-1) die tenminste twee flycineresten (G) bevatten, waarvan b gelijk is aan nul en a een positief getal is van tenminste twee, verwijzend naar formule (1),

(1-2) polyfunktionele verbindingen (1-2) die in hun moleculen tenminste een glycinerest (G) en tenminste een primaire aminogroep bevatten, waarvan A de glycinerest (G) en B de primaire aminogroep aangeeft, onder verwijzing naar formule (1) en

(1-3) polyfunktionele verbindingen (1-3) die in hun moleculen tenminste een glycinerest (G) en tenminste een reactieve groep bevatten, gekozen uit de groep bestaande uit

(a) een hydroxylgroep,

(b) een carboxylgroep of estergroep daarvan, uitgedrukt door de formule $YOC-$, waarbij Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest is en

(c) een carbonzuuranhydridegroep die gebonden is met de twee naburige koolstofatomen van de organische groep (Z) en funktionele derivaten van deze groepen, waarbij A de glycinerest (G) en B de reactieve groep anders dan (B-1) weergegeven in formule (1) aangeven.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2) tenminste een polyfunktionele verbinding is gekozen uit de groep bestaande uit

(2-1) polyamines (2-1) die tenminste twee primaire aminogroepen bevatten,

7316064

(2-2) aminohydroxylverbinding (2-2) die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een hydroxylgroep bevatten en

(2-3) aminocarbonzuurderivaten (2-3) die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een carboxylgroep of estergroep uitgedrukt door de formule $YOOO$ -bevatten, waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest betekent.

4. Werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies 1-3, ter bereiding van polymeren die divalente hydantoïne ringgroepen in hun hoofdketens bevatten, uitgedrukt door de formule (4-1) of (4-2) volgens het formuleblad, waarin R_1 en R_2 en R_3 hetzelfde of verschillend kunnen zijn en elk een waterstofatoom of een monovalente organische groep aangeven, omvattende het onderling in reactie brengen onder verhitting van

(1) glycinederivaten volgens formule (1-1a) of (1-1b) waarin R een r-valente organische groep is, R_1 , R_2 en X de als tevoren gegeven betekenissen hebben en r een positief getal is van 2-6 met

(2) polyamines (2-1) volgens de formule 2-1 van het formuleblad, waarin R' een S-valente organische groep is en S een positief getal van 2-6 is en

(3) een diarylcarbonaat volgens de formule 3 van het formuleblad, waarin ϕ en ϕ' de reeds eerder gegeven betekenissen hebben, waarvan het molgetal tenminste gelijk is aan dat van r of S, welke van de twee het minste is.

5. Werkwijze ter bereiding van polymeren die divalente hydantoïne ringgroepen in hun hoofdketens bevatten volgens een van de conclusies 1-3, voorgesteld door de formules (4-1) of (4-2) waarin R_1 , R_2 en R_3 de eerder gegeven betekenis hebben, omvattende het in reactie brengen onder verhitting van de glycinederivaten volgens formules (1-2a) of (1-2b), waarin R_1 en R_2 de eerder gegeven betekenissen hebben, R_3 een $(m+1)$ valente organische groep is, l en m elk een positief getal van 1-5 zijn, waarbij de som van l plus m een positief getal is van 2-6 en X dezelfde betekenis heeft als weergegeven in de formule (G) en R_3 een waterstofatoom of een monovalente organische

7316064

groep is met een diarylcarbonaat volgens formule (3), waarin ϕ en ϕ' dezelfde of verschillend kunnen zijn en elk een monovalente aromatische groep weergeeft, en het molgetal tenminste gelijk aan dat van l of m welke de minste is van de twee (hetzij l of m indien de twee gelijk zijn).

6. Werkwijze ter bereiding van polymeren die divalente hydantoïne ringgroepen in hun hoofdketens bevatten volgens een van de conclusies 1-3, weergegeven door de formule (4-1) of (4-2), omvattende het onderling in reactie brengen onder verhitting van

(1) polyfunktionele derivaten volgens de formule (1-3a) of (1-3b), waarin R_1 , R_2 , R_3 , X , m en l dezelfde betekenissen hebben als gedefinieerd voor de formule (1-2a) en B' tenminste een reactieve groep is gekozen uit de groep bestaande uit

- (a) hydroxylgroep,
- (b) carboxylgroep of estergroepen daarvan met de formule $YOOCC-$, waarbij Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest voorstelt en

(c) carbonzure anhydridegroepen die gebonden zijn met de twee naburige koolstofatomen van de organische groep (R_3) en funktionele derivaten van deze groepen of een funktioneel derivaat volgens formule (1-3b), waarin R_1 , R_2 , R_3 , X , m en l dezelfde betekenissen hebben als gegeven voor de formule (1-2b), en B' dezelfde betekenis heeft als in de formule (1-3a), met

(2) tenminste een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit

(2-1) polyamines (2-1) die tenminste twee primaire aminogroepen bevatten,

(2-2) aminohydroxylverbindingen (2-2) die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een hydroxylgroep bevatten en

(2-3) aminocarbonzuerderivaten (2-3) die tenminste een primaire aminogroep en tenminste een groep volgens de formule $YOOCC-$ bevatten, waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest voorstelt met

(3) een diarylcarbonaat volgens formule 3, waarin ϕ en ϕ' de eerder

7316064

gegeven betekenissen hebben, en het molgetal tenminste gelijk is aan dat van de glycinerest aangegeven door 1 volgens de formule (1-3) of (1-3b) of dat van de primaire aminogroep in de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2-1), 2-2, of 2-3), welke de minste is van de twee.

7. Werkwijze ter bereiding van copolymeren, die divalente hydantoineringgroepen in hun hoofdketens bevatten volgens conclusies 1-6, waarbij in een trap naar keuze, maar voor de voltooiing van de polymerisatiereactie, voor het bereiden van de divalente hydantoinering-bevattende polymeren volgens de formule (4-1) of (4-2) onder toepassing van de polyfunktionele glycinederivaten (1 of 1-1a) en het diarylcarbonaat (3) of de polyfunktionele glycinederivaten (1 of 1-1a, 1-2a, 1-3a, of 1-3b), de primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding (2, 2-1, 2-2 of 2-3) en het diarylcarbonaat (3), een polyfunktionele verbinding (5) die tenminste twee funktionele groepen, gekozen uit de groep bestaande uit

(a) carboxylgroep en estergroepen daarvan volgens de formule $YOO-C-$, waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest betekent,

(b) een carbonzure anhydridegroep die gebonden is met de twee naburige koolstofatomen en funktionele derivaten van deze groepen en

(c) een hydroxylgroep, wordt toegevoegd aan het te copolymeriseren polymerisatiereactiesysteem.

8. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineaire hydantoinering-bevattende polymeren volgens conclusies 1-4, die de repeterende structurele eenheid volgens de formule (4-3 of 4-4) bezitten, waarin R_1 , R_2 en R_3 de betekenis hebben als reeds aangegeven, R_9 en R_{10} hetzelfde of verschillend kunnen zijn en elk een divalente organische groep aangeeft, welke werkwijze omvat het in reactie brengen onder verhitting van

(1) de bis-glycinederivaten volgens de formule (1-4) of (1-5), in

7316064

5 welk formul (1-4) R_1 , R en X de betekenissen hebben als eerder
aangegeven voor de formul²e (1-1a) en R_9 een divalente groep is, en
voor de formule (1-5) R_1 , R_3 en X dezelfde betekenissen hebben als
aangegeven in de formule (I-1b) en R_9 de betekenis heeft als voor
de formule (1-4), met (2) een diamine (2-1a) waarin R_{10} een di-
valente organische groep is, en (3) het diarylcarbonaat volgens
formule (4) waarin ϕ en ϕ' de eerder gegeven betekenissen hebben.

10 9. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineair hydantoin-
ring-bevattende polymeren volgens conclusie 1, die samengesteld zijn
uit de repeterende structurele eenheid volgens de formules (4-5)
of (4-6), waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_9 de als eerder aangegeven beteke-
nissen hebben, welke werkwijze omvat het onder verhitting in reactie
15 brengen van glycinederivaten volgens de formules (1-6) of (1-7), in
welke formule (1-6) R_1 , R_2 , R_9 en X dezelfde betekenissen hebben
als aangegeven voor de formule (1-4) en in formule (1-7) R_1 , R_3 ,
 R_9 en X dezelfde betekenissen hebben als in de formule (1-5) met
tenminste een equimolaire hoeveelheid van het diarylcarbonaat
volgens de formule (3), waarin ϕ en ϕ' de reeds eerder aangegeven
20 betekenis hebben.

10. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineaire hydantoin-
ring-bevattende copolymeren volgens conclusies 8 of 9, met het kenmer
dat de reactiecomponenten in reactie worden gebracht in de gelijk-
25 tijdige aanwezigheid van een difunktionele verbinding (V-1) waarin
 Q' een divalente organische groep is, D tenminste een reactieve
groep is gekozen uit de groep bestaande uit
(a) een carboxylgroep of derivaten daarvan volgens de formule $YOOCC-$
waarin Y een waterstofatoom of een monovalente koolwaterstofrest
30 is en
(b) een carbonzuur anhydridegroep, die met de twee naburige kool-
stofatomen van de divalente organische groep (S) is gebonden en
funktionele derivaten van deze groepen, en E tenminste een lid van
de groep is bestaande uit de bovengenoemde (a) carboxylgroep en
35 funktionele derivaten daarva, (b) een carbonzure anhydrid groep en

funktionele derivaten daarvan en (o) een hydroxylgroep.

11. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineaire hydantoine-
ring-bevattende copolymeren volgens conclusies 1, 4 of 5, omvattende
5 het onderling in reactie brengen van

(1) de glycinederivaten volgens de formule (1-8) of (1-9), waarin

R_1 , R_2 , R_3 , R_9 , Y en X de eerder gegeven betekenissen hebben met

(2) tenminste een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele
verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit diamines met de

10 formules (2-1a), waarin R_{10} een divalente organische groep is en
aminohydroxylverbindingen volgens formule (2-2a), waarin R_{10} de-
zelfde betekenis heeft als aangegeven voor de formule (2-1a), en het
diarylcarbonaat volgens de formule (3), waarin ϕ en ϕ' de reeds
eerder aangegeven betekenis hebben.

15

12. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineaire, hydantoine-
ring-bevattende copolymeren volgens conclusies 1, 4 of 5,
omvattende het onderling in reactie brengen van

(1) de glycinederivaten volgens de formule (1-10) of (1-11), waarin

20 R_1 , R_2 , R_3 , R_9 en X de als eerder aangegeven betekenissen hebben
met

(2) een primaire aminogroep-bevattende polyfunktionele verbinding
volgens de formule (2-3a) of (2-2a), waarin Y en R_{10} de reeds eerder
aangegeven betekenissen hebben en (3) het diarylcarbonaat volgens
25 de formule 3, waarin ϕ en ϕ' de reeds eerder aangegeven betekenissen
hebben.

13. Werkwijze ter bereiding van nagenoeg lineaire, hydantoinering-
bevattende copolymeren volgens conclusies 11 of 12, met het kenmerk,
30 dat de reactiecomponenten onderling in reactie worden gebracht in de
gelijktijdige aanwezigheid van tenminste een funktionele verbinding,
gekozen uit de groep bestaande uit

(i) een organisch dicarbonzuur en funktionele derivaten daarvan,

(ii) organische tricarbonzure mono-anhydriden en funktionele deri-

35 vaten daarvan,

7316064

(iii) organische tetracarbonzuren dianhydriden en funktionele derivaten daarvan,

(iv) organische hydroxycarbonzuren en funktionele derivaten daarvan en

(v) organische monohydroxy-dicarbonzuren anhydriden en funktionele derivaten daarvan.

5

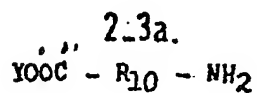
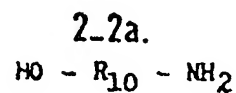
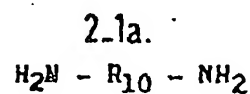
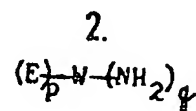
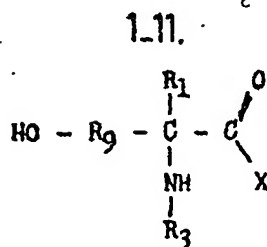
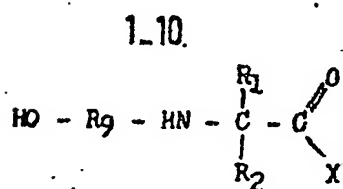
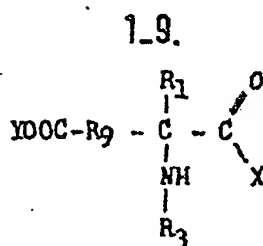
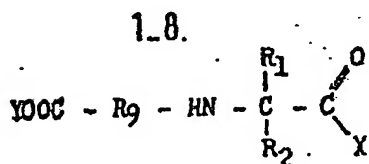
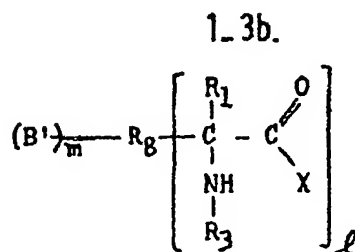
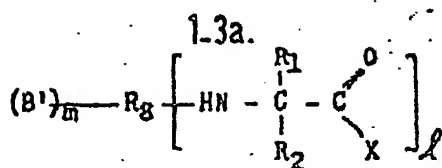
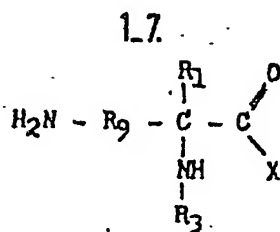
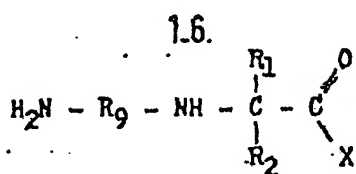
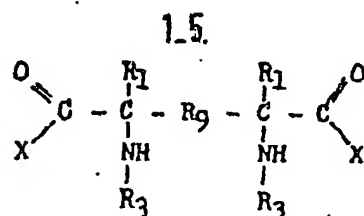
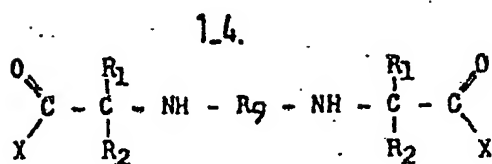
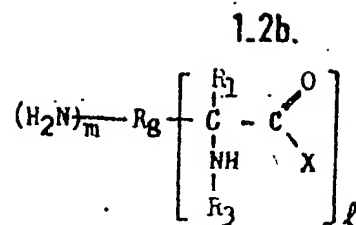
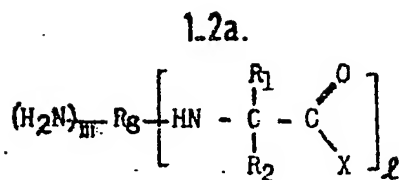
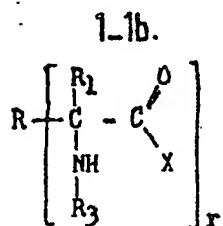
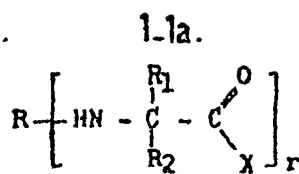
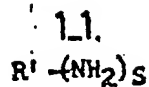
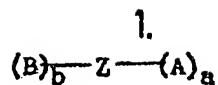
14. Werkwijze volgens een der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat de polymerisatie-reaktie wordt uitgevoerd door het systeem te verhitten tot temperaturen in het gebied van 100-400°C.

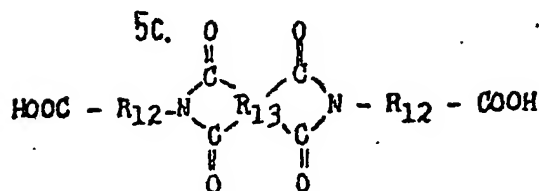
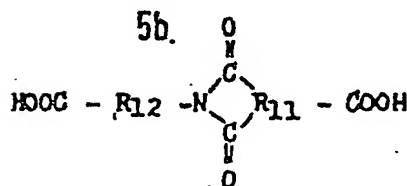
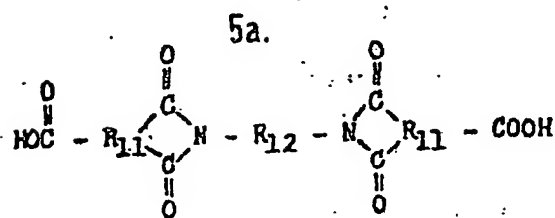
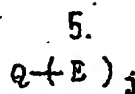
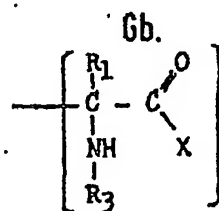
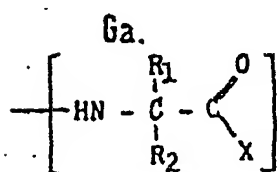
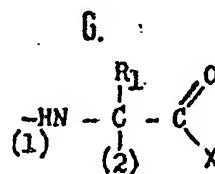
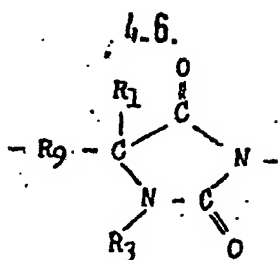
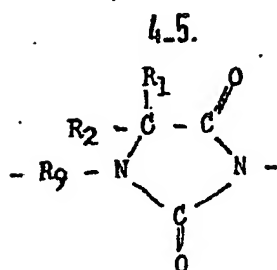
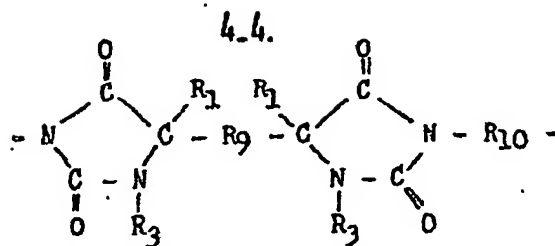
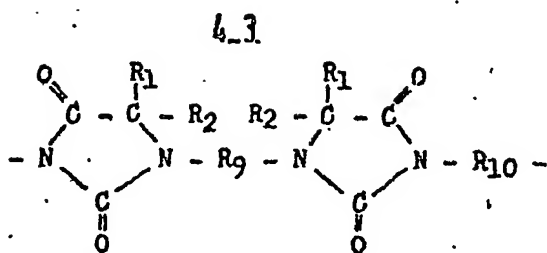
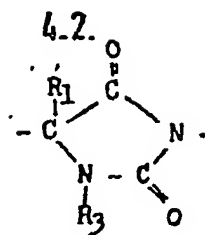
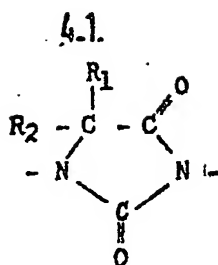
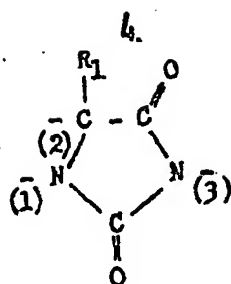
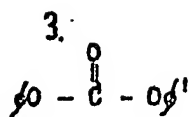
10

15. Werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies 1-14, met het kenmerk, dat de polymeren die hydantoineringen in hun hoofdketens bevatten intrinsieke viscositeiten (inh.) hebben tussen 0,1 en 2, welke viscositeit wordt gemeten met een oplossing van 0,5 g van het polymeer in 100 ml m-cresol of N-methylpyrrolidon bij 30°C.

15

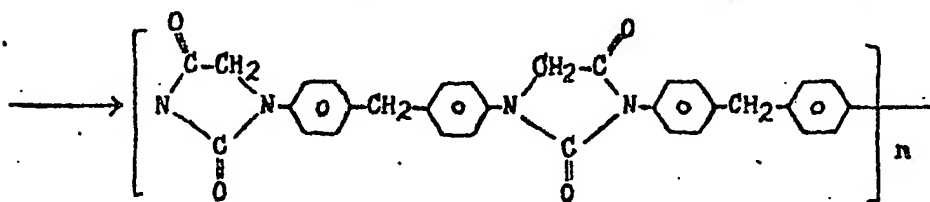
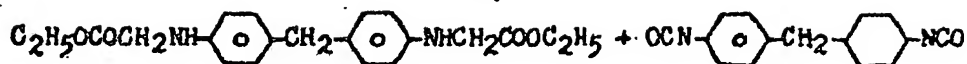
-.-.-.-.-.-



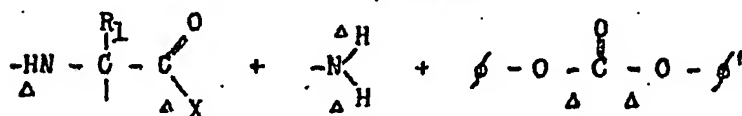


7316064

6.



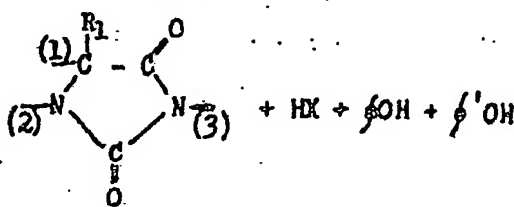
SCHEMA A.



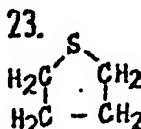
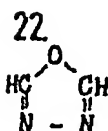
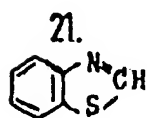
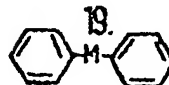
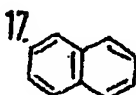
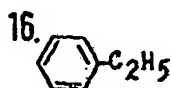
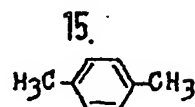
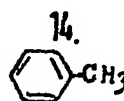
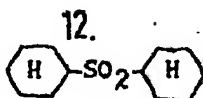
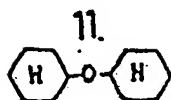
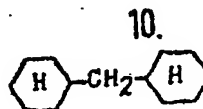
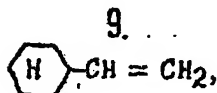
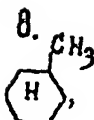
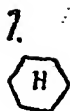
6

(AMINO GROUP)

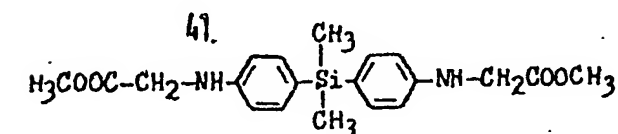
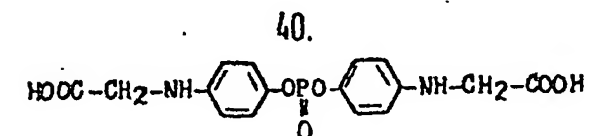
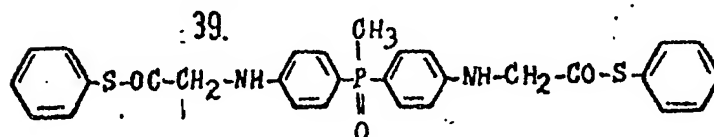
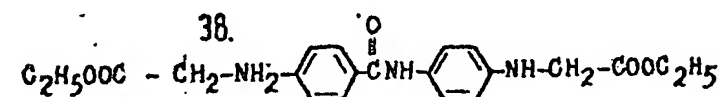
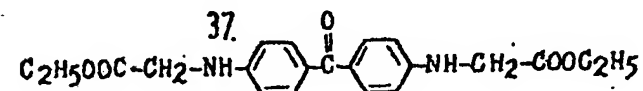
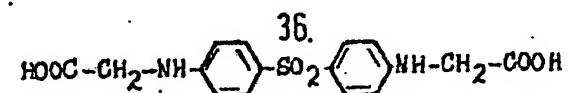
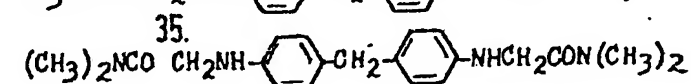
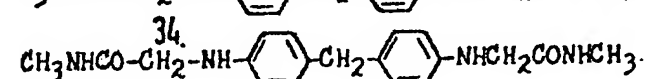
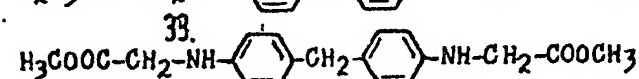
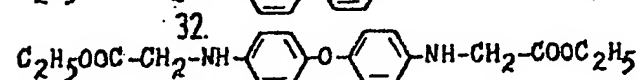
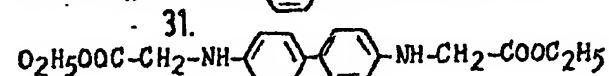
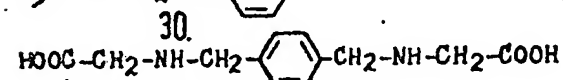
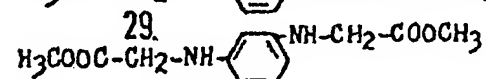
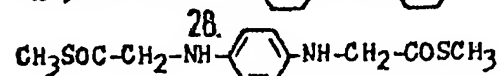
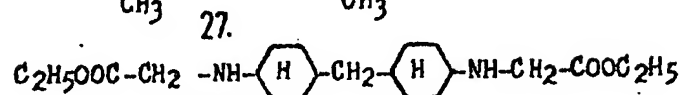
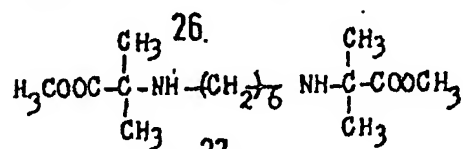
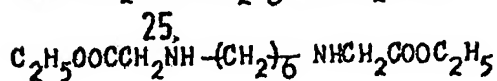
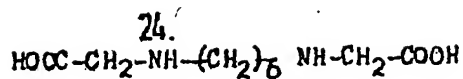
3.



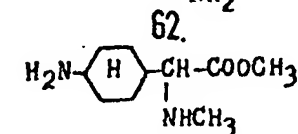
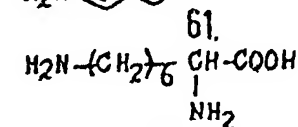
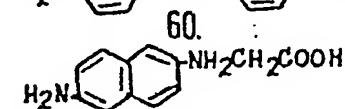
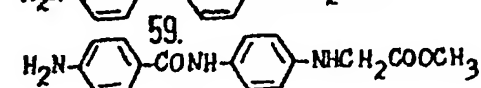
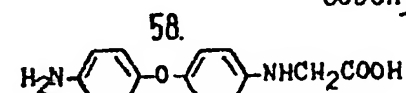
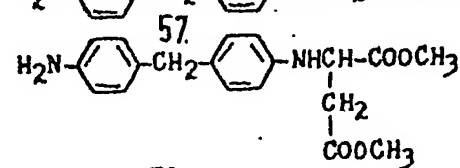
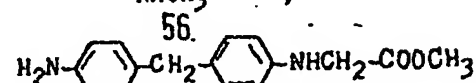
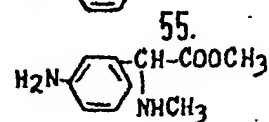
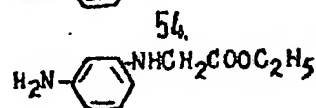
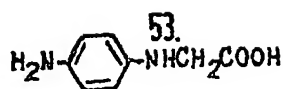
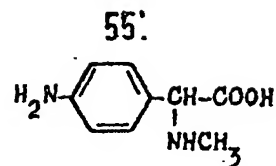
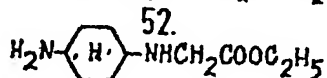
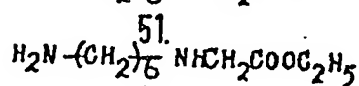
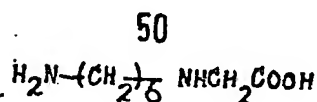
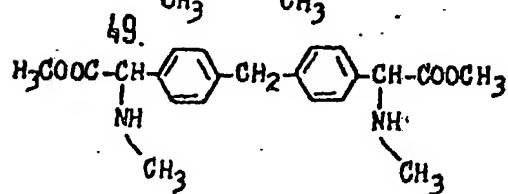
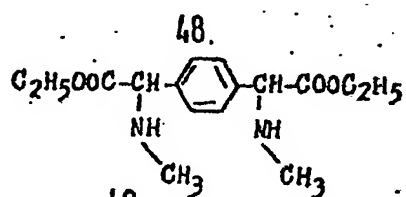
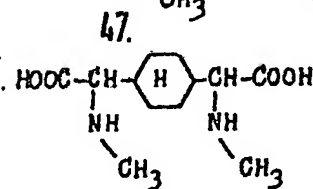
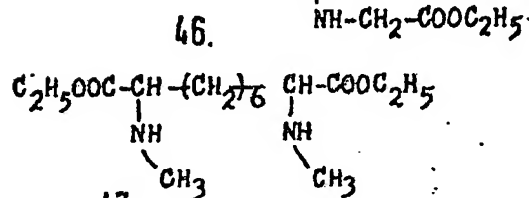
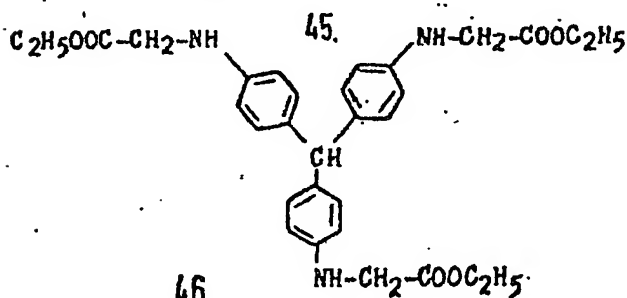
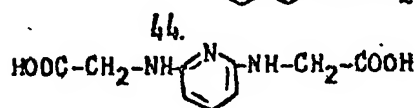
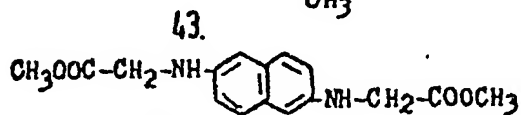
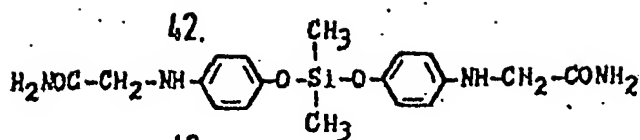
4.



7316064

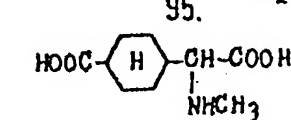
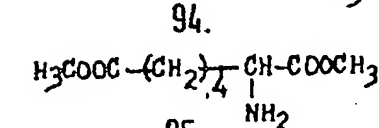
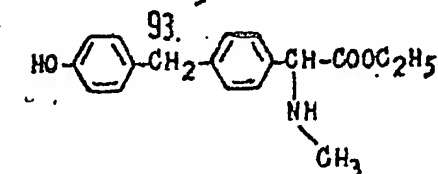
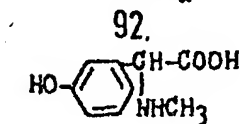
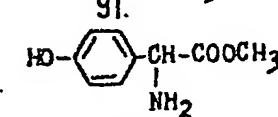
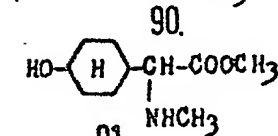
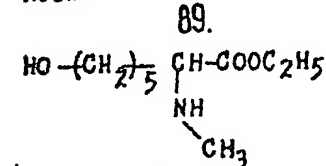
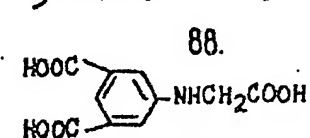
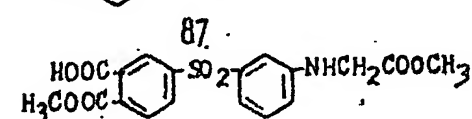
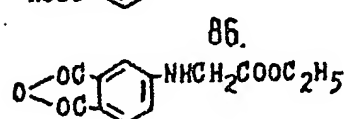
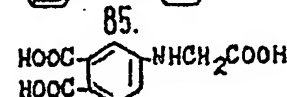
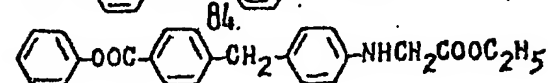
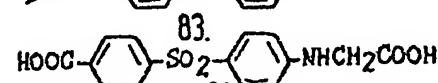
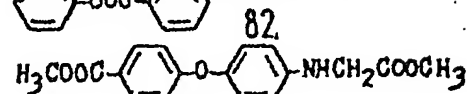
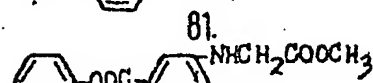
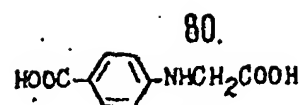
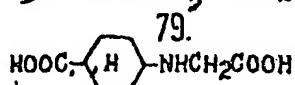
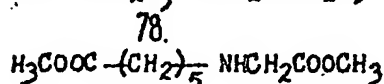
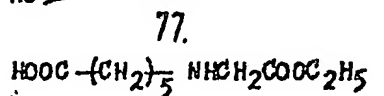
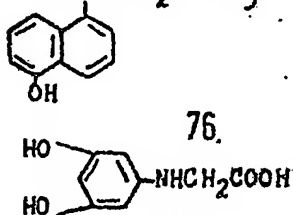
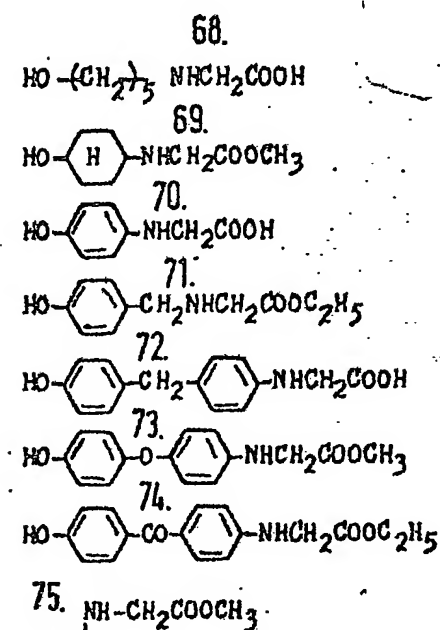
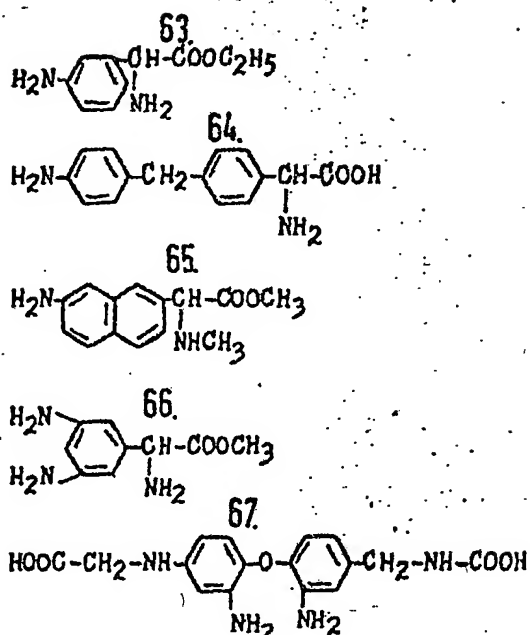


7316064

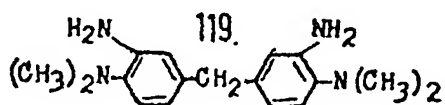
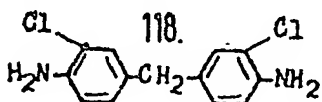
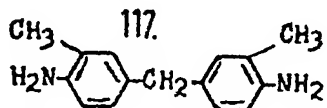
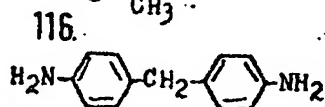
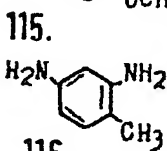
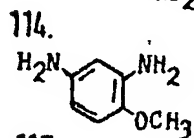
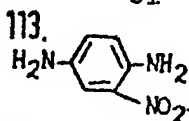
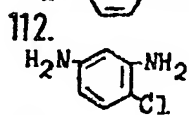
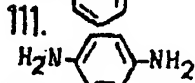
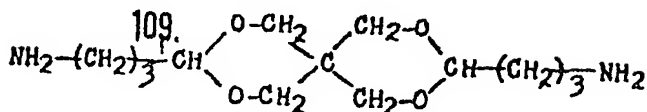
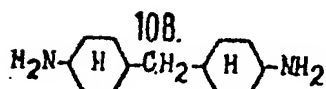
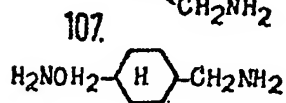
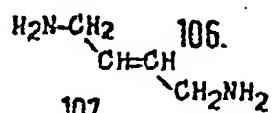
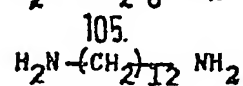
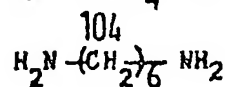
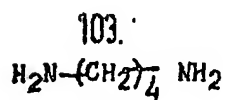
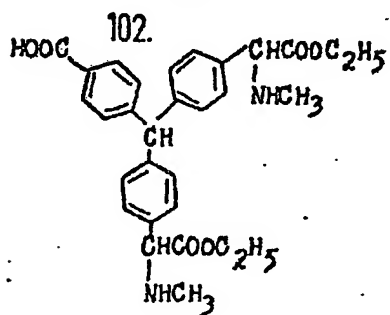
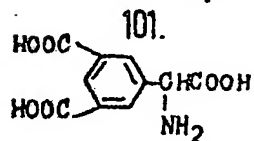
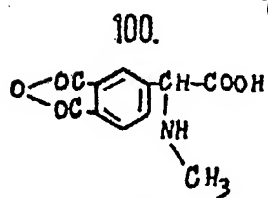
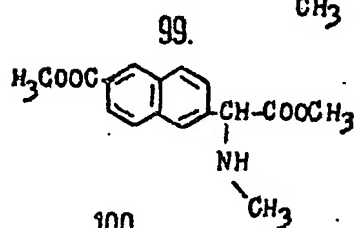
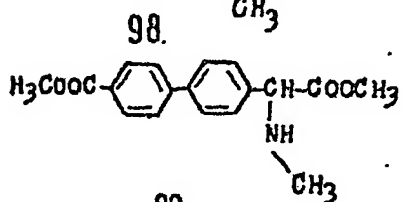
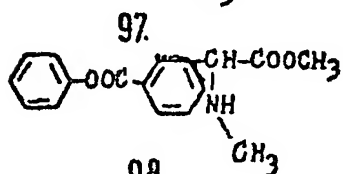
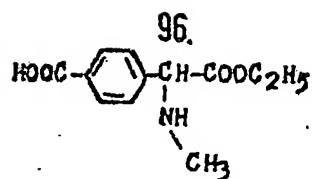


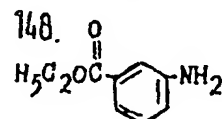
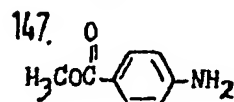
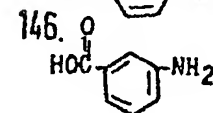
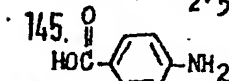
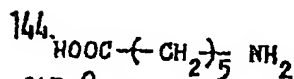
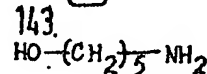
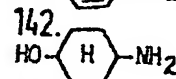
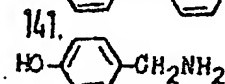
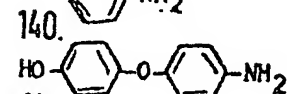
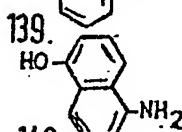
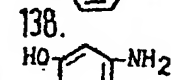
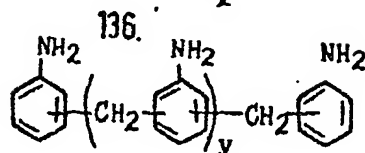
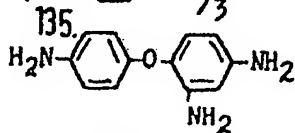
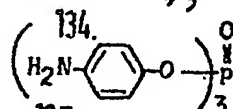
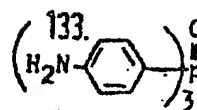
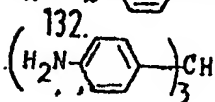
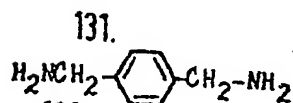
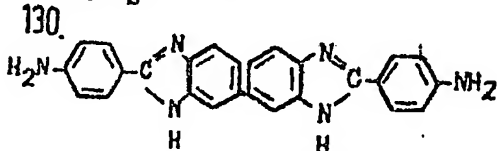
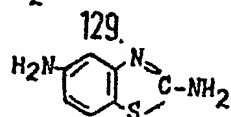
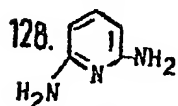
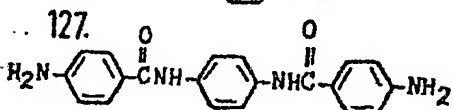
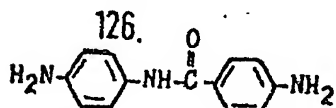
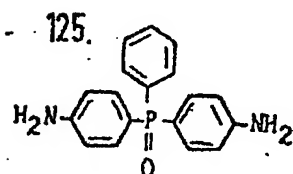
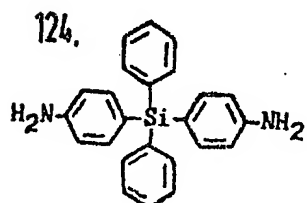
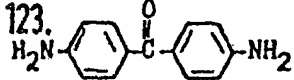
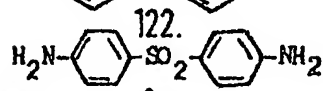
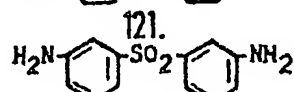
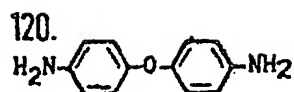
7316064

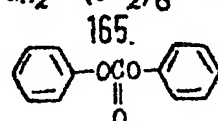
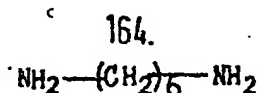
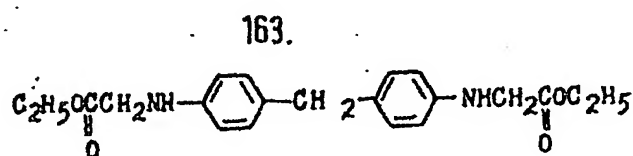
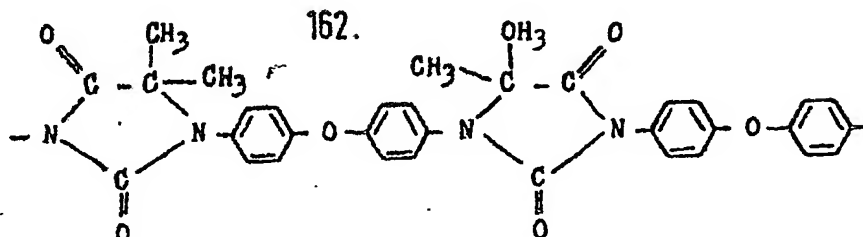
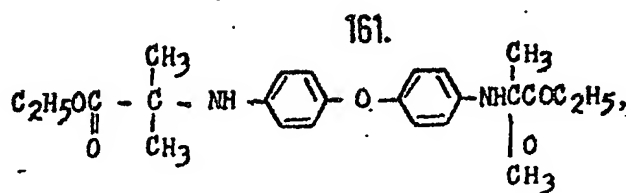
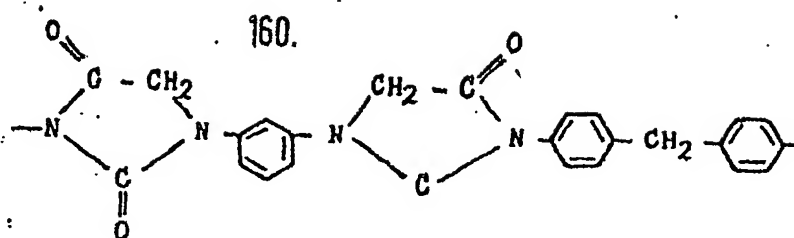
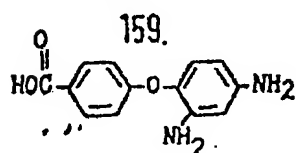
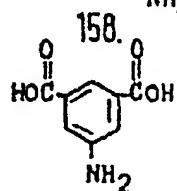
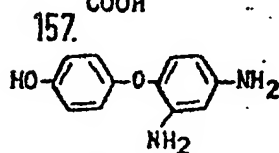
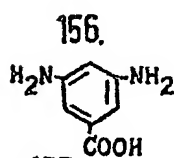
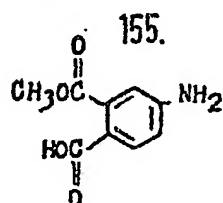
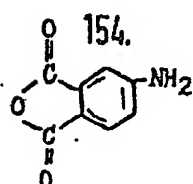
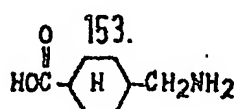
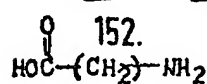
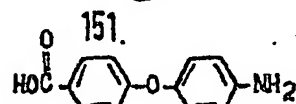
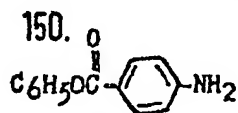
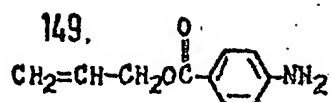
Toijin



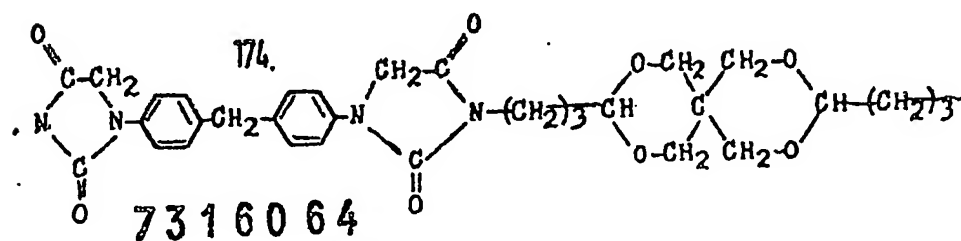
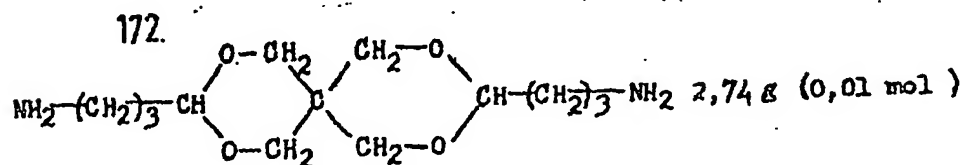
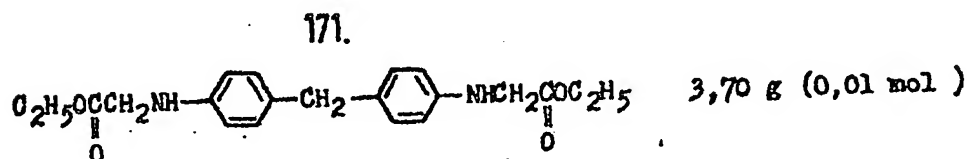
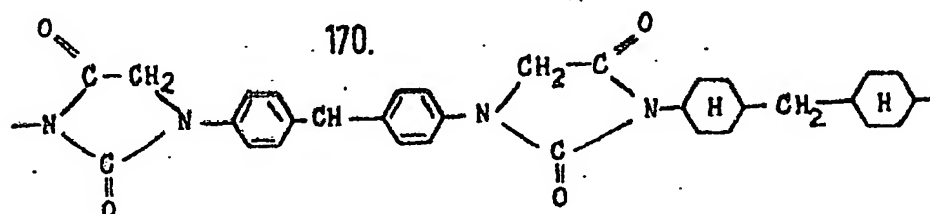
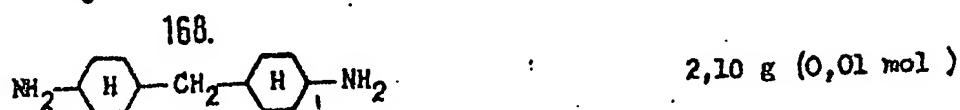
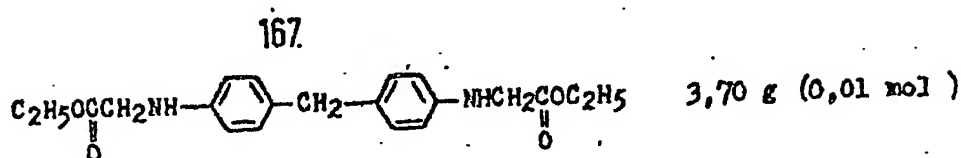
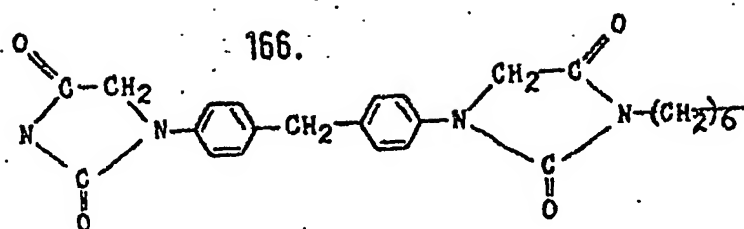
7316064



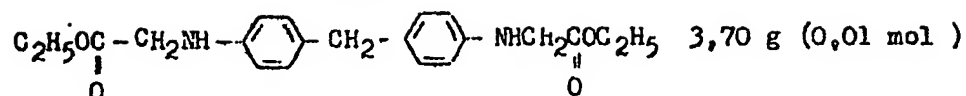




7316064



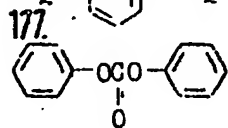
175.



176.

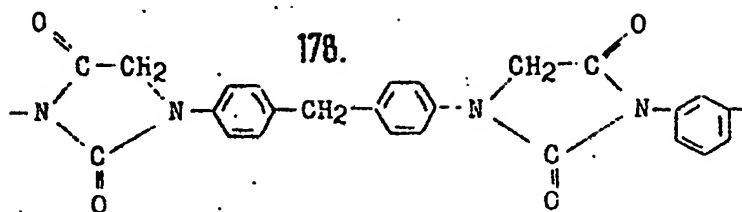


1,08 g (0,01 mol)

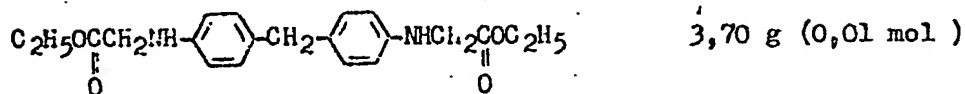


4,28 g (0,02 mol)

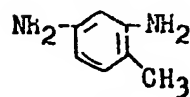
178.



179.

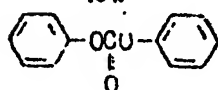


180



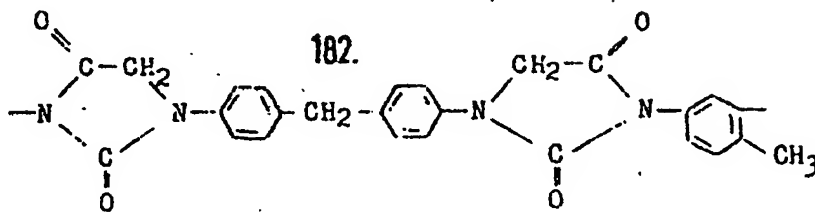
1,22 g (0,01 mol)

181.

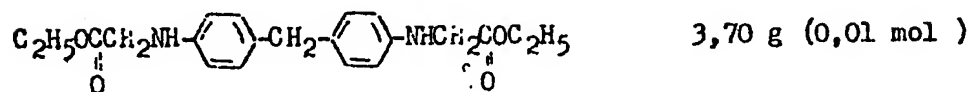


4,28 g (0,02 mol)

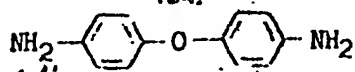
182.



183.

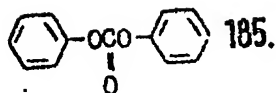


184.

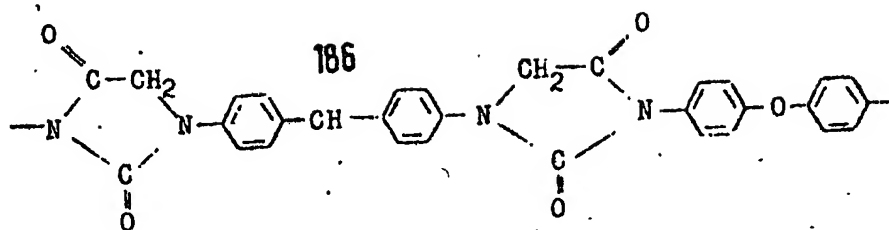


2,00 g (0,01 mol)

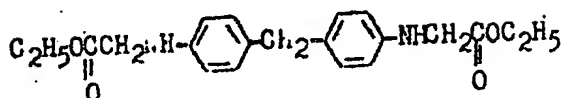
7316064



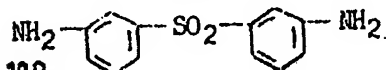
4,28 g (0,02 mol)



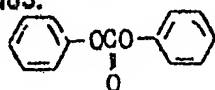
187.



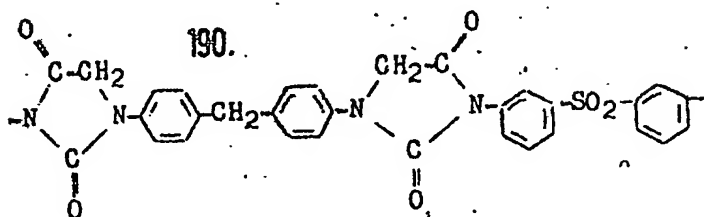
3,70 g (0,01 mol)



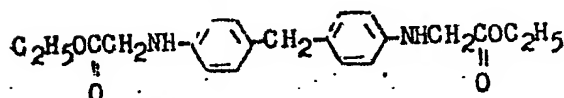
2,48 g (0,01 mol)



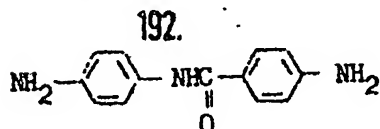
4,28 g (0,02 mol)



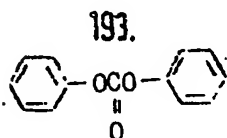
191.



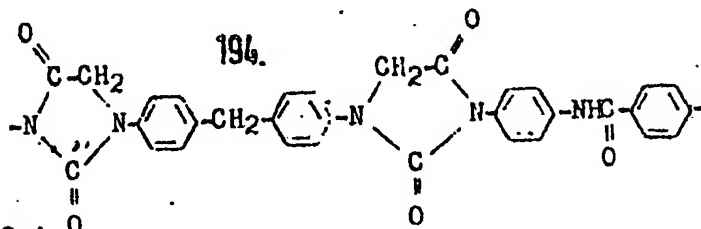
3,70 g (0,01 mol)



2,27 g (0,01 mol)



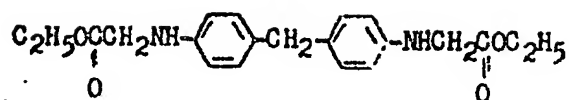
4,28 g (0,02 mol)



7316064

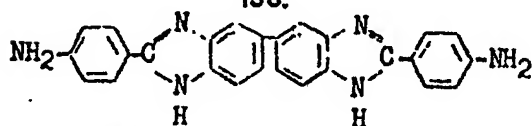
Teijin

195.



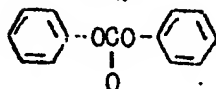
3,70 g (0,01 mol)

196.



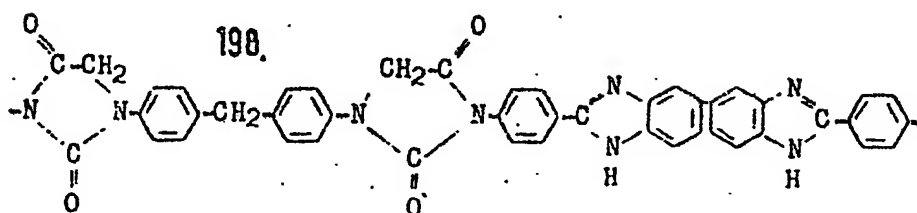
4,16 g (0,01 mol)

197.

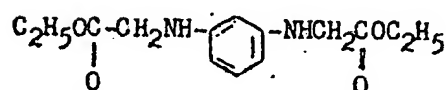


4,28 g (0,02 mol)

198.

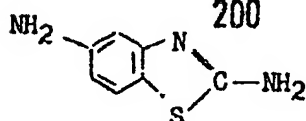


199.



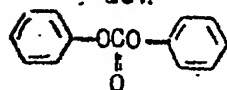
2,80 g (0,01 mol)

200



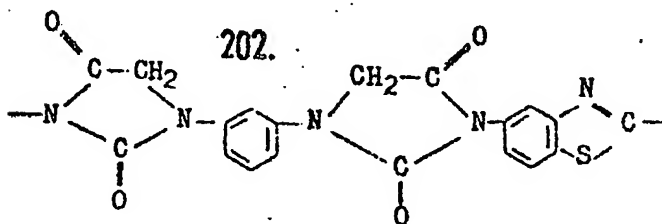
1,65 g (0,01 mol)

201.

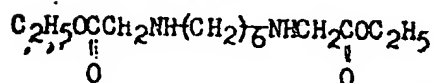


4,28 g (0,02 mol)

202.



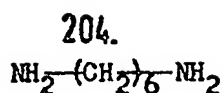
203.



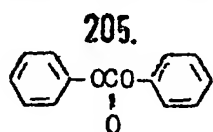
2,88 g (0,01 mol)

7316064

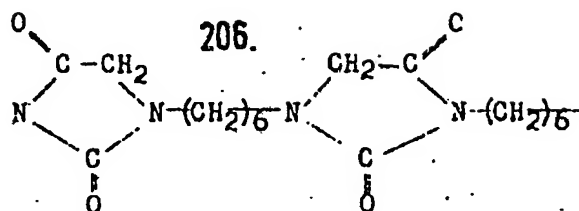
Woljin



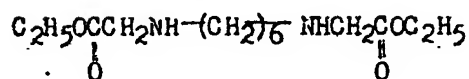
1,16 g (0,01 mol)



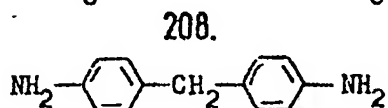
4,28 g (0,02 mol)



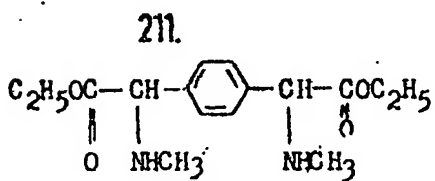
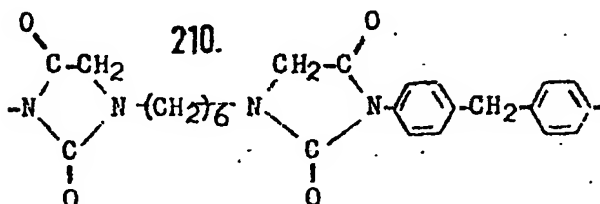
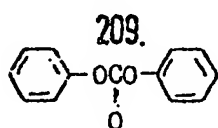
207.



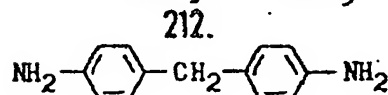
2,88 g (0,01 mole)



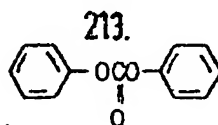
1,98 g (0,01 mol)



3,08 g (0,01 mol)



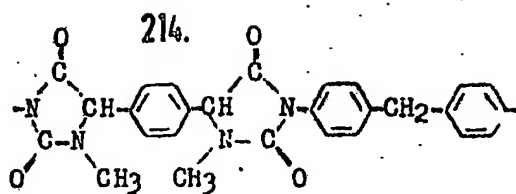
1,98 g (0,01 mol)



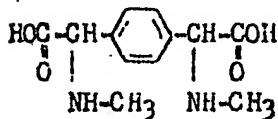
4,28 g (0,02 mol)

7316064

Toijin

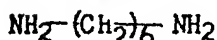


215



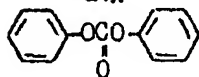
2,52 g (0,01 mol)

216.



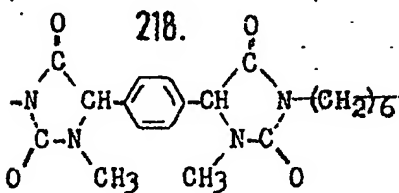
1,16 g (0,01 mol)

217.

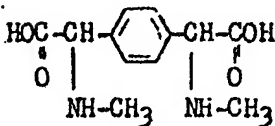


4,28 g (0,02 mol)

218.

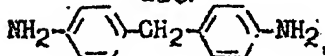


219.



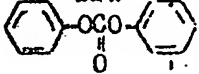
2,52 g (0,01 mol)

220.



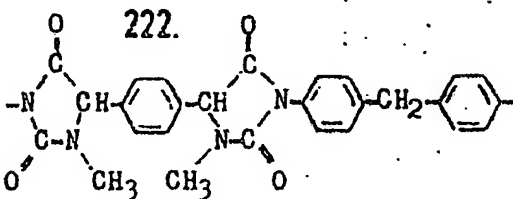
1,98 g (0,01 mol)

221.

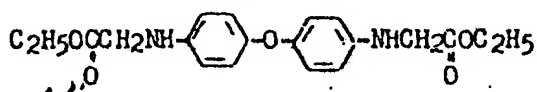


4,28 g (0,02 mol)

222.



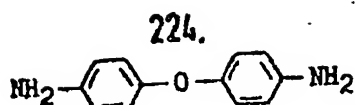
223.



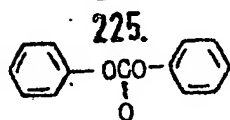
3,72 g (0,01 mol)

7316064

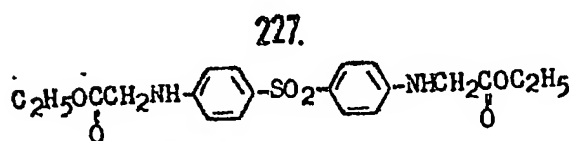
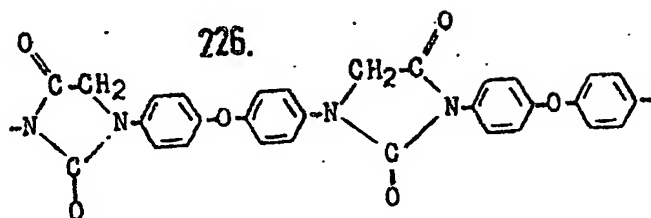
Toijin



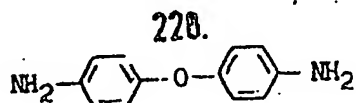
2,00 g (0,01 mol)



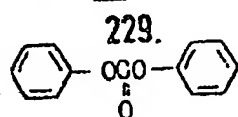
4,28 g (0,02 mol)



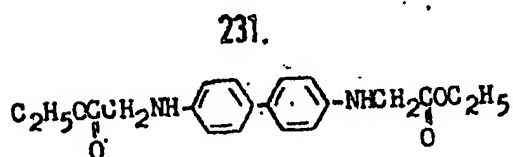
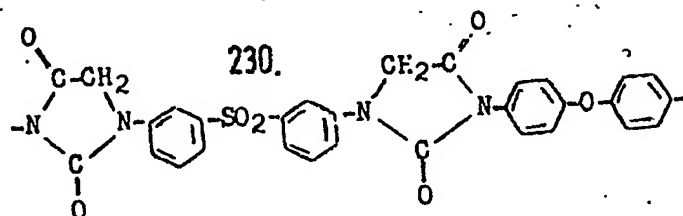
4,20 g (0,01 mol)



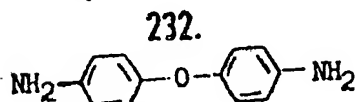
2,00 g (0,01 mol)



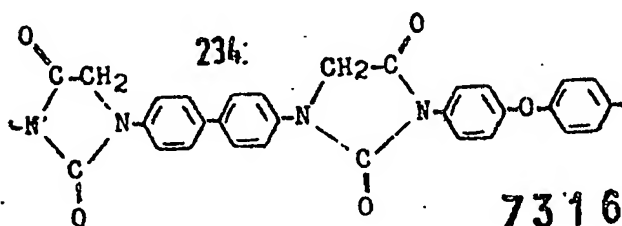
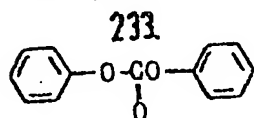
4,28 g (0,02 mol)



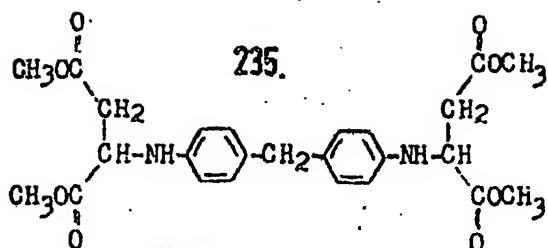
3,56 g (0,01 mol)



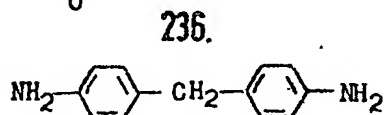
2,00 g (0,01 mol)



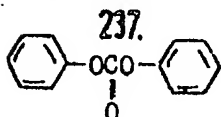
7316064



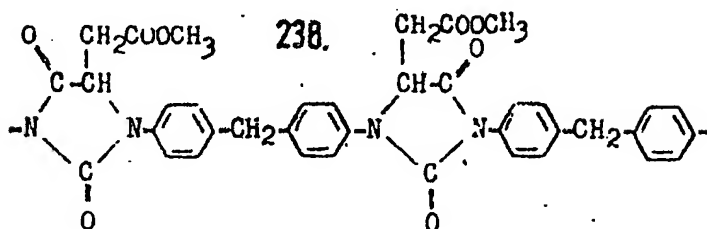
4,86 g (0,01 mol)



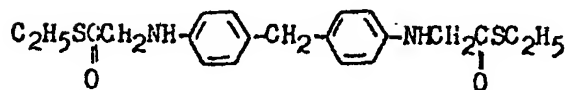
1,98 g (0,01 mol)



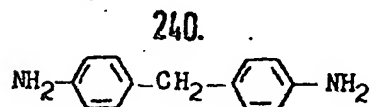
4,28 g (0,02 mol)



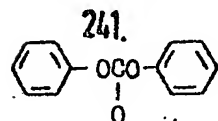
239.



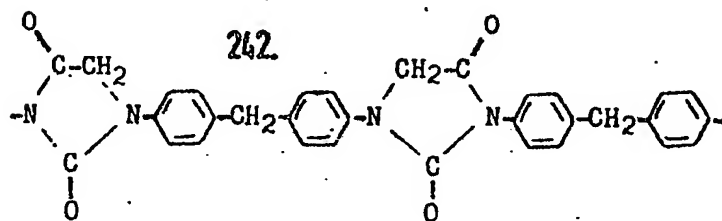
4,02 g (0,01 mol)



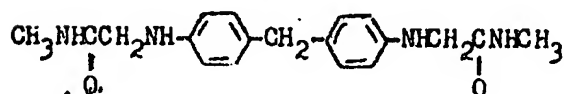
1,98 g (0,01 mol)



4,28 g (0,01 mol)



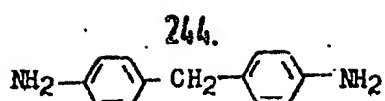
243.



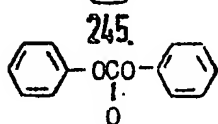
3,40 g (0,01 mol)

7316064

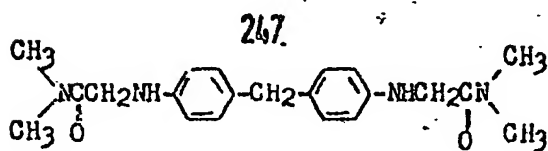
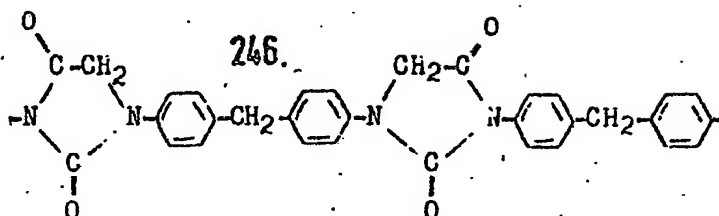
Toijin



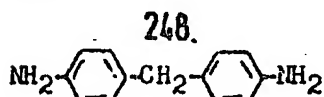
1,98 g (0,01 mol)



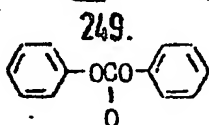
4,28 g (0,01 mol)



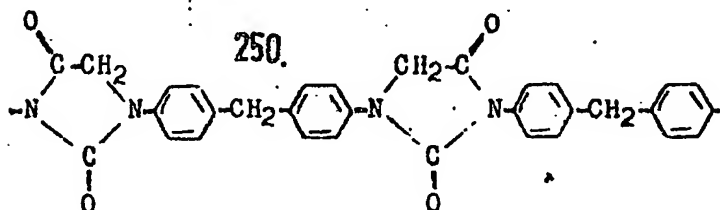
3,68 g (0,01 mol)



1,98 g (0,01 mol)

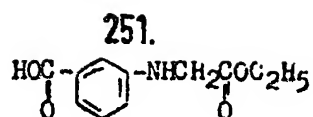


4,28 g (0,02 mol)

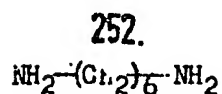


7316064

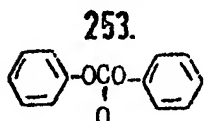
Toijin



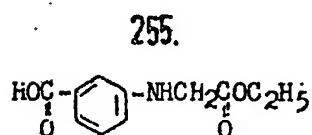
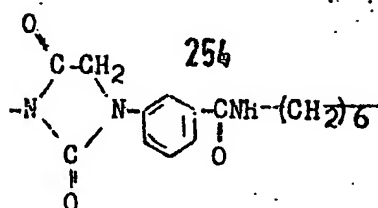
2,23 g (0,01 mol)



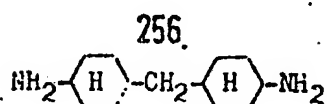
1,16 g (0,01 mol)



4,28 g (0,02 mol)

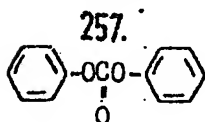


2,23 g (0,01 mol)

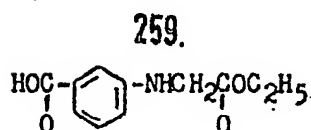
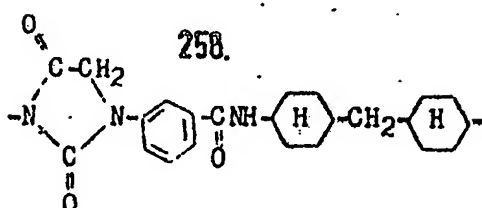


2,10 g (0,01 mol)

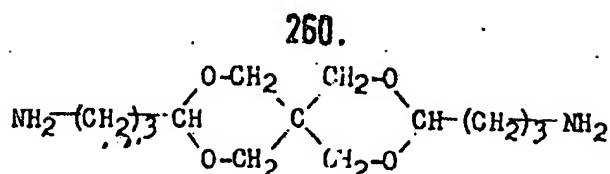
(cis/trans = 30/70)



4,28 g (0,02 mol)



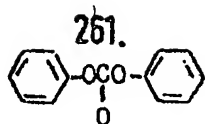
2,23 g (0,01 mol)



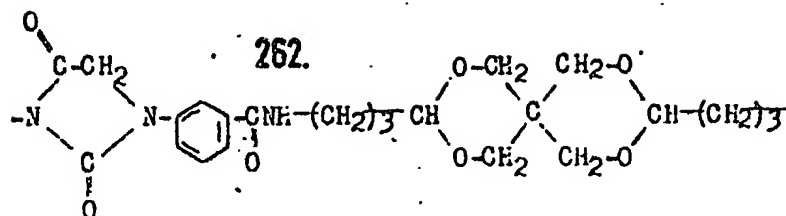
2,74 g (0,01 mol)

7316064

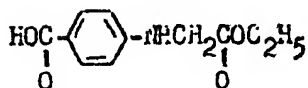
Teijin



4,28 g (0,02 mol)

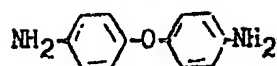


263.



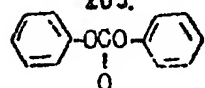
4,46 g (0,02 mol)

264.

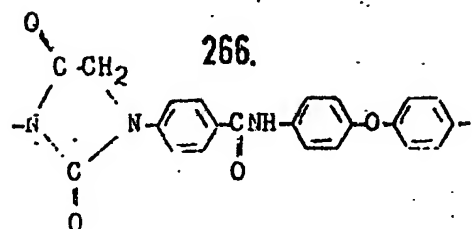


4,00 g (0,02 mol)

265.



8,56 g (0,04 mol)

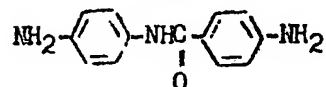


267.



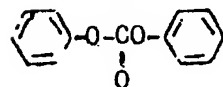
2,23 g (0,01 mol)

268.

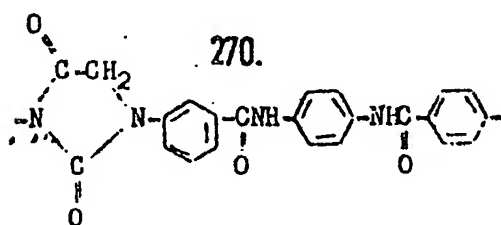


2,27 g (0,01 mol)

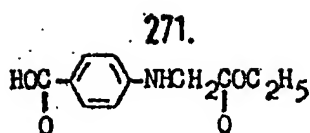
269.



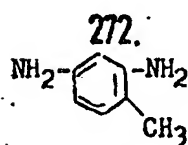
4,28 g (0,02 mol)



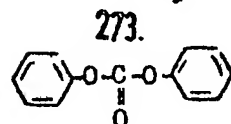
73160.64



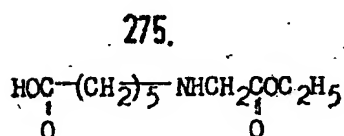
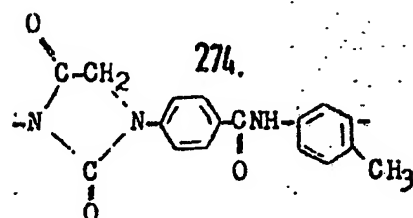
4,46 g (0,02 mol)



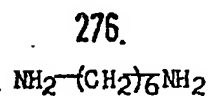
2,44 g (0,02 mol)



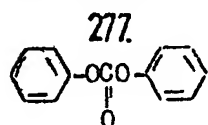
8,56 g (0,04 mol)



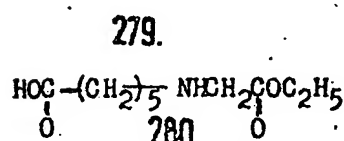
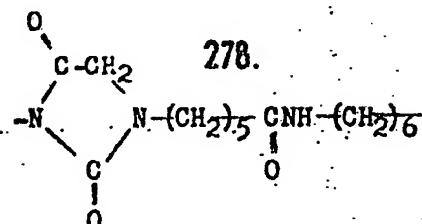
2,17 g (0,01 mol)



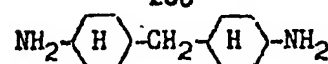
1,16 g (0,01 mol)



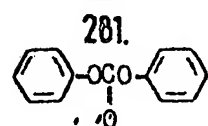
4,28 g (0,02 mol)



2,17 g (0,01 mol)

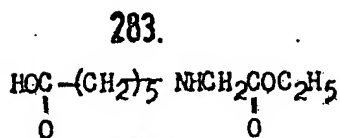
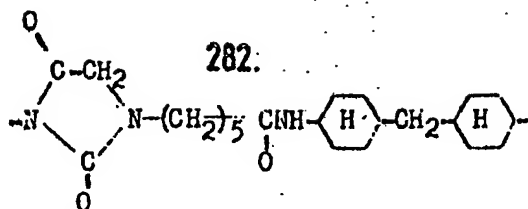


2,10 g (0,01 mol)

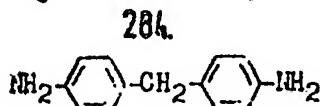


4,28 g (0,02 mol)

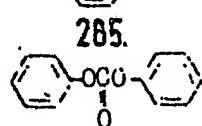
7316064



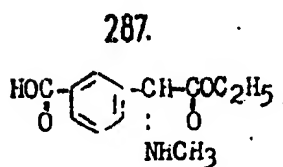
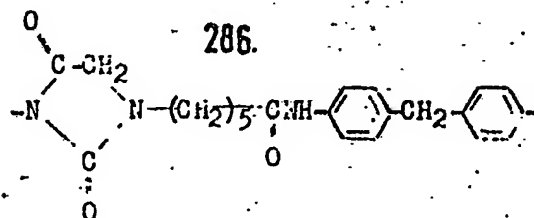
2,17 g (0,01 mol)



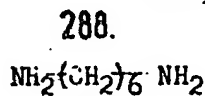
1,98 g (0,01 mol)



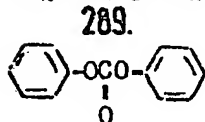
4,28 g (0,02 mol)



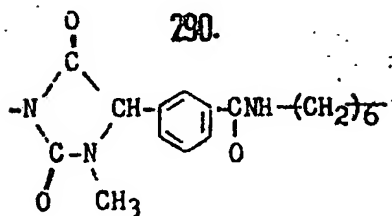
2,37 g (0,01 mol)



1,16 g (0,01 mol)



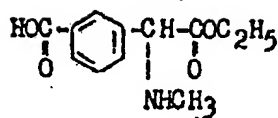
4,28 g (0,02 mol)



7316064

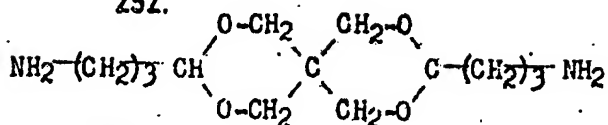
Teijin

291.



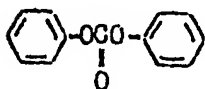
2,37 g (0,01 mol)

292.



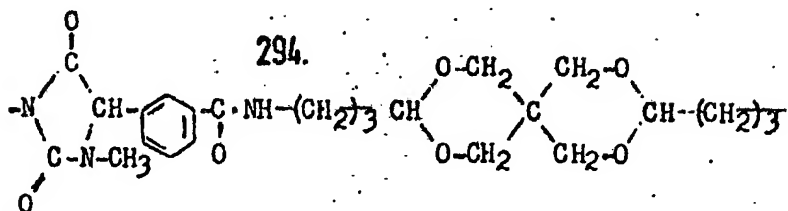
2,74 g (0,01 mol)

293.

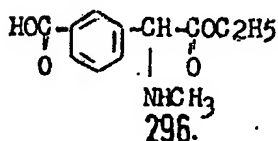


4,28 g (0,02 mol)

294.

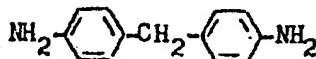


295.



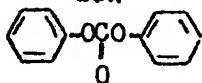
2,37 g (0,01 mol)

296.



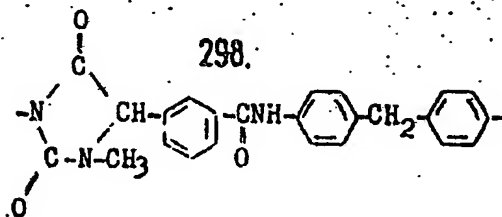
1,98 g (0,01 mol)

297.

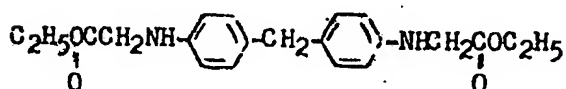


4,28 g (0,02 mol)

298.

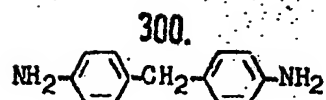


299.

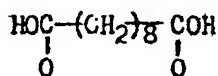


3,70 g (0,01 mol)

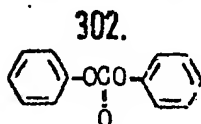
7316064



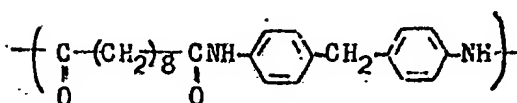
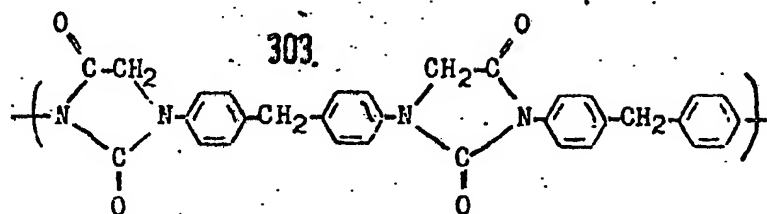
3.96 g (0.02 mol)



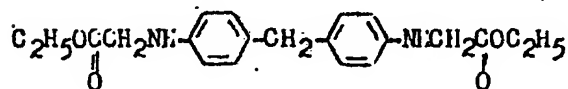
2.02 g (0.01 mol)



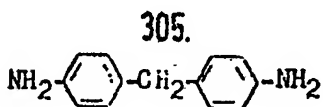
8.56 g (0.04 mol)



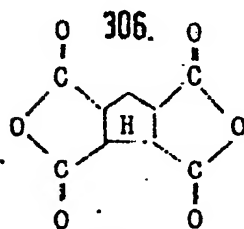
304.



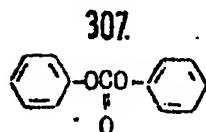
3.70 g (0.01 mol)



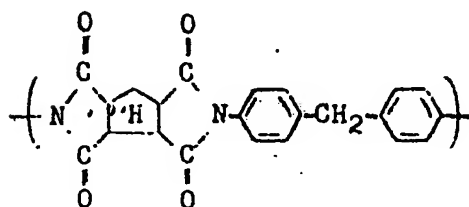
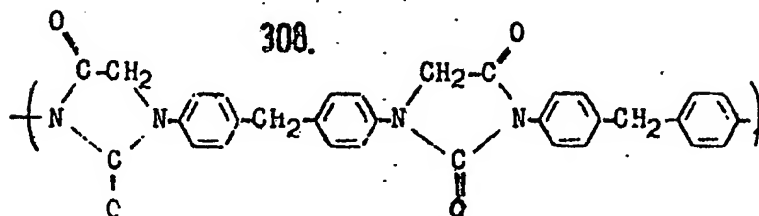
3.96 g (0.02 mol)



2.10 g (0.01 mol)

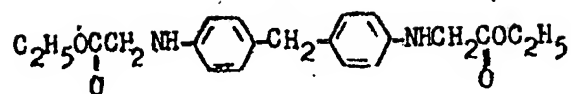


8.56 g (0.04 mol)



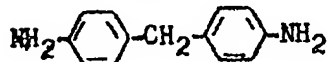
7316064

309.



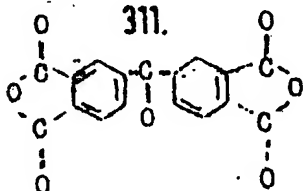
2.80 g (0.01 mol)

310.



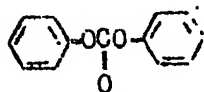
3.96 g (0.02 mol)

311.



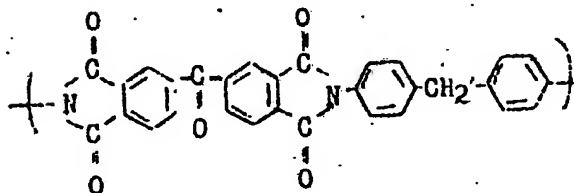
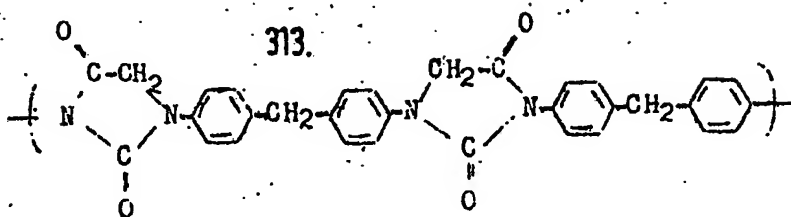
3.22 g (0.01 mol)

312.

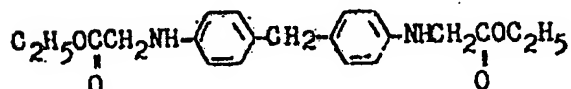


8.56 g (0.04 mol)

313.

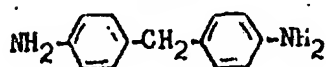


314.



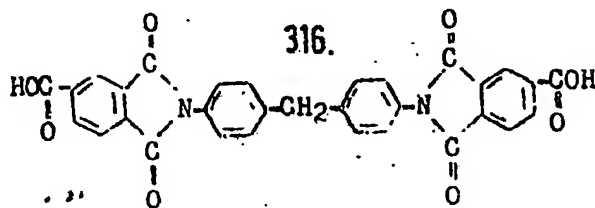
3.70 g (0.01 mol)

315.



3.96 g (0.02 mol)

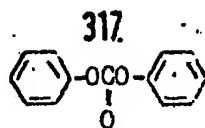
316.



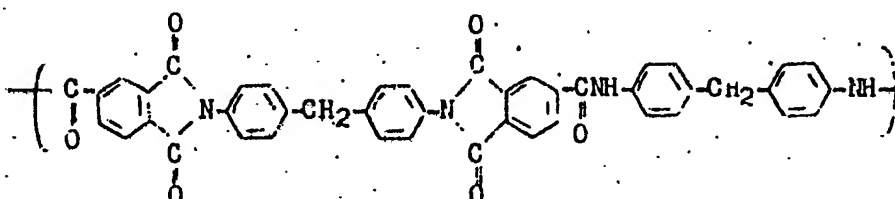
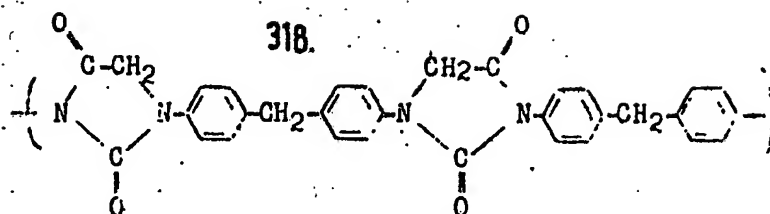
5.46 g (0.01 mol)

7316064

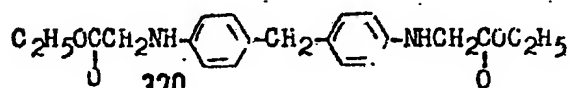
Toljin



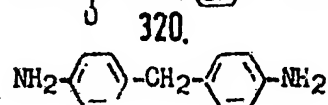
8,56 g (0,04 mol)



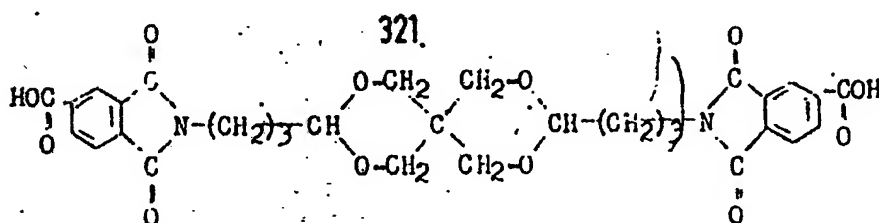
319.



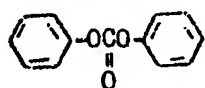
3,70 g (0,01 mol)



3,96 g (0,02 mol)

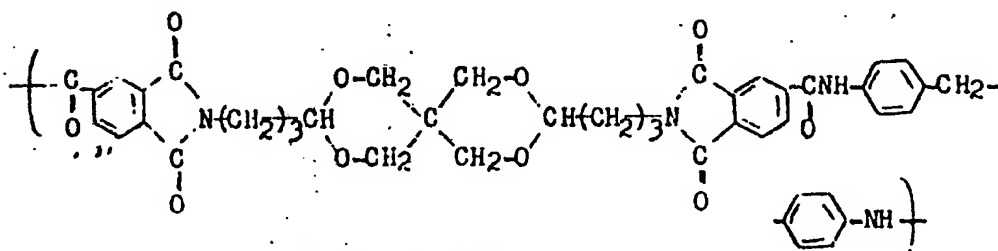
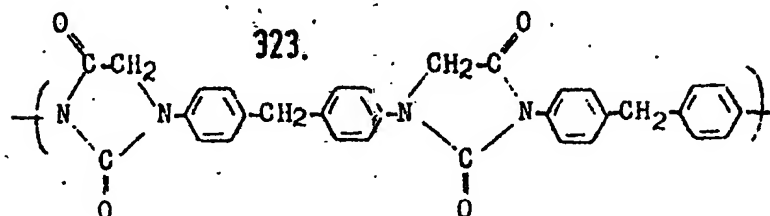


322.



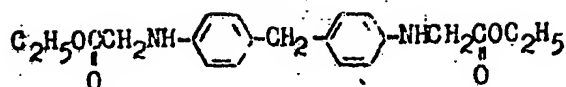
6,22 g (0,01 mol)

8,56 g (0,04 mol)



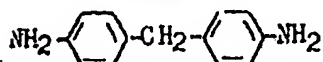
7316064

324.



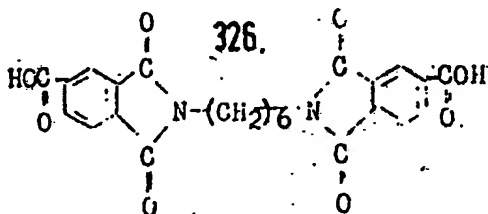
3,70 g (0,01 mol)

325.



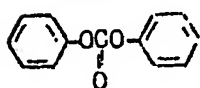
3,96 g (0,02 mol)

326.



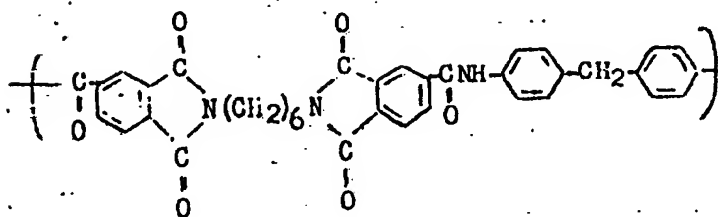
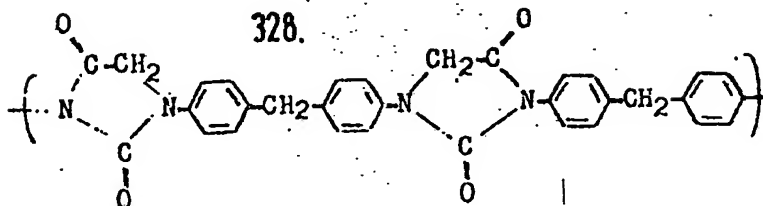
4,64 g (0,01 mol)

327.

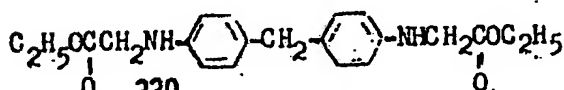


8,56 g (0,04 mol)

328.

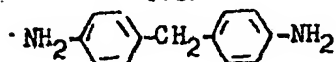


329.



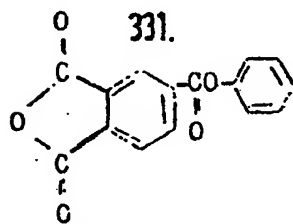
3,70 g (0,01 mol)

330.



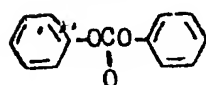
3,96 g (0,02 mol)

331.



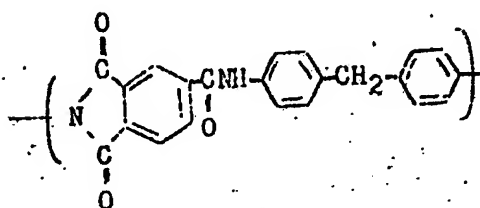
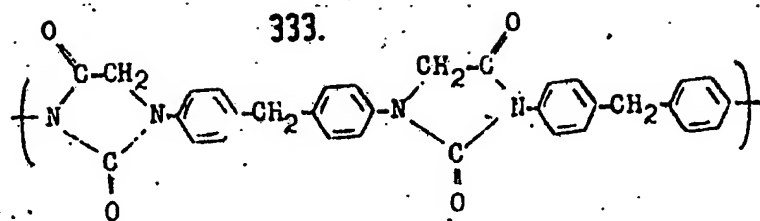
2,68 g (0,01 mol)

332.

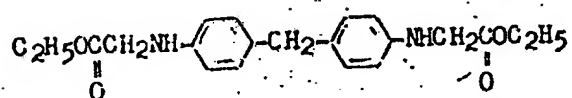


6,42 g (0,03 mol)

7316064

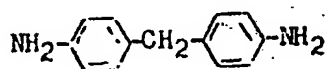


334.



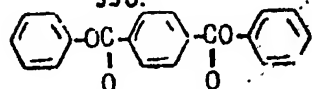
3,70 g (0,01 mol)

335.



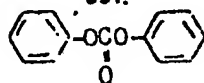
3,96 g (0,02 mol)

336.

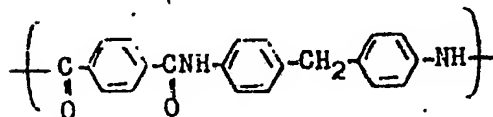
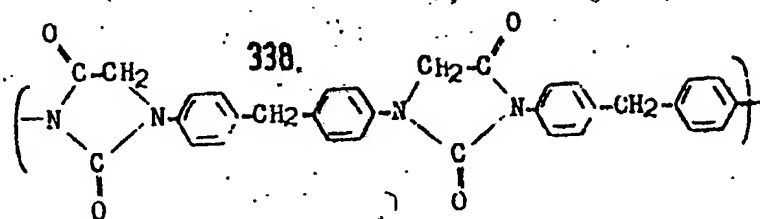


3,18 g (0,01 mol)

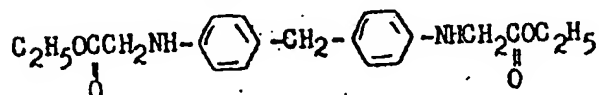
337.



4,28 g (0,02 mol)

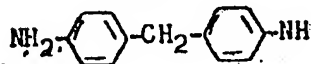


339.



3,70 g (0,01 mol)

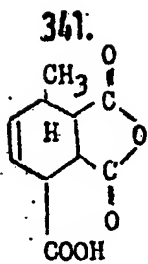
340.



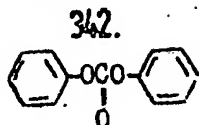
3,96 g (0,02 mol)

7316064

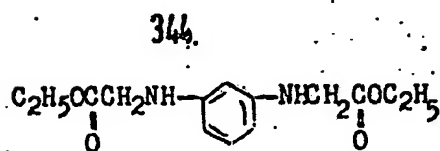
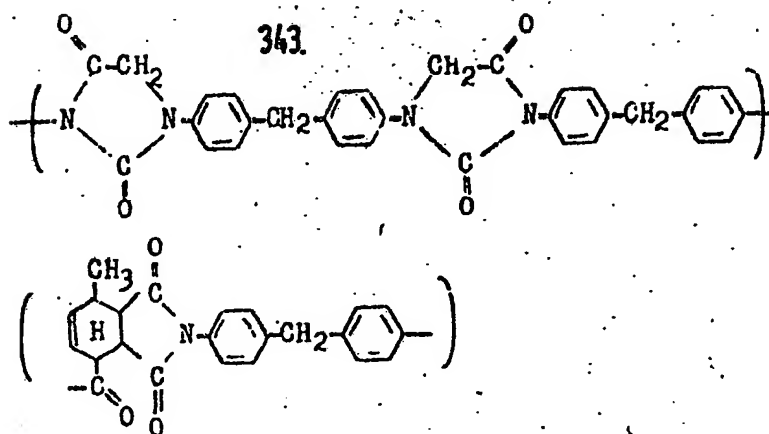
Teijin



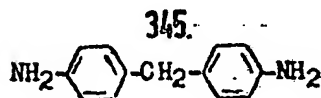
2,10 g (0,01 mol)



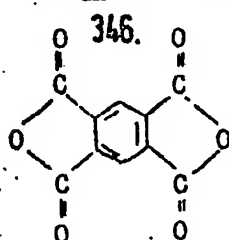
8,56 g (0,04 mol)



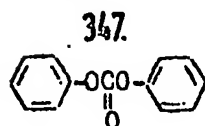
2,80 g (0,01 mol)



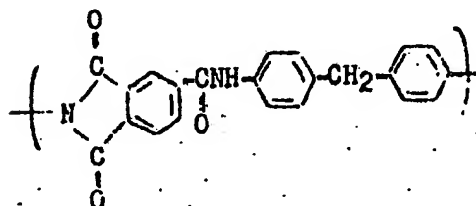
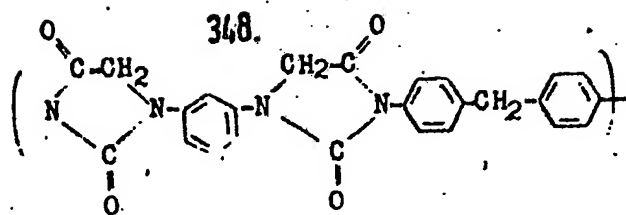
3,96 g (0,02 mol)



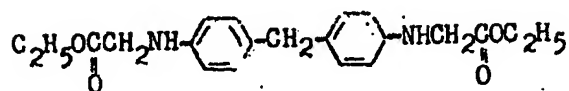
2,18 g (0,01 mol)



8,56 g (0,04 mol)

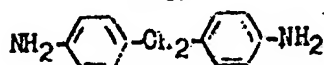


349



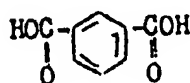
3.70 g (0.01 mol)

350.



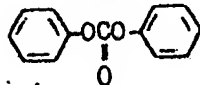
3.96 g (0.02 mol)

351.



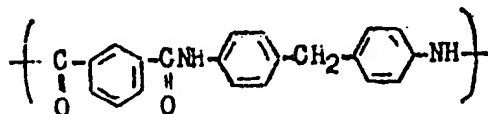
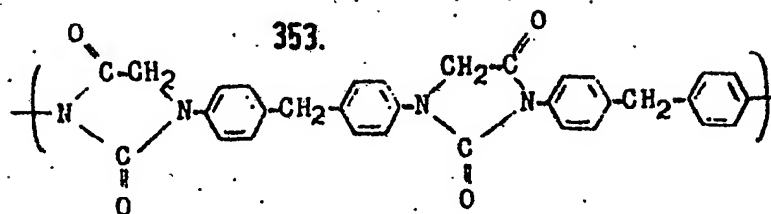
1.66 g (0.01 mol)

352.

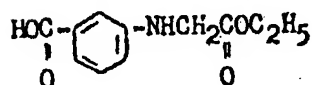


8.56 g (0.04 mol)

353.

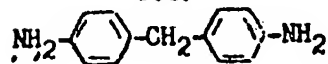


354.



2.23 g (0.01 mol)

355.

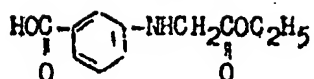


3.96 g (0.02 mol)

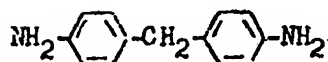
7316064

Boilin.

364.

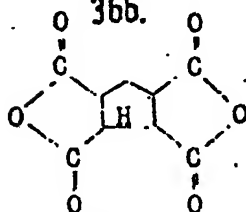


2,23 g. (0,01 mol)



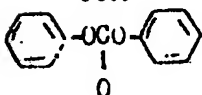
3,96 g (0,02 mol)

366.



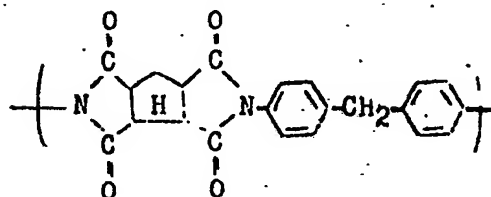
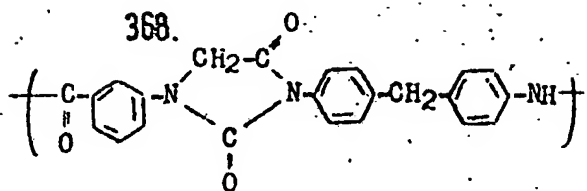
2,10 g (0,01 mol)

367.

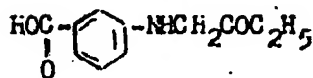


8,56 g (0,04 mol)

368.

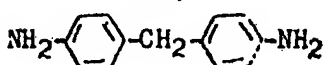


369.



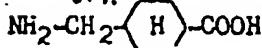
2,23 g (0,01 mol)

370.



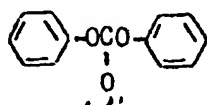
1,98 g (0,01 mol)

371.



1,57g (0,01 mol)

372. (trans)



8,56 g (0,04 mol)

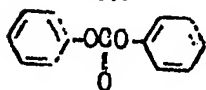
7316064

356.



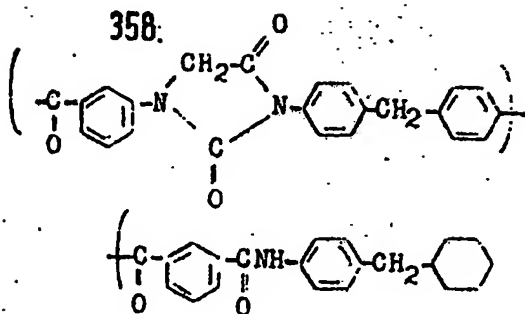
1,66 g (0,01 mol)

357.

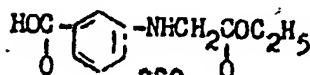


8,56 g (0,04 mol)

358.

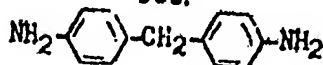


359.



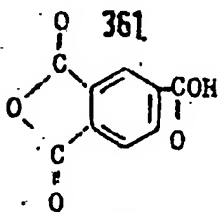
2,23 g (0,01 mol)

360.



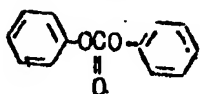
3,96g (0,02 mol)

361



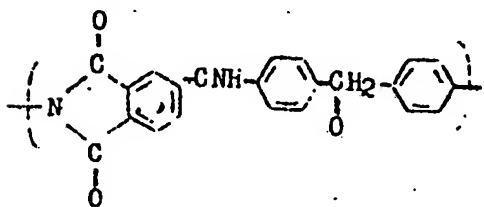
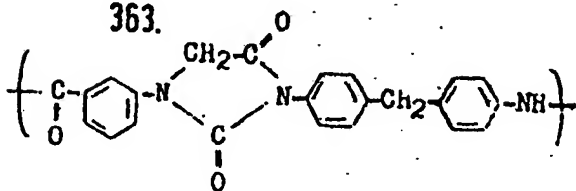
1,92 g (0,01 mol)

362.

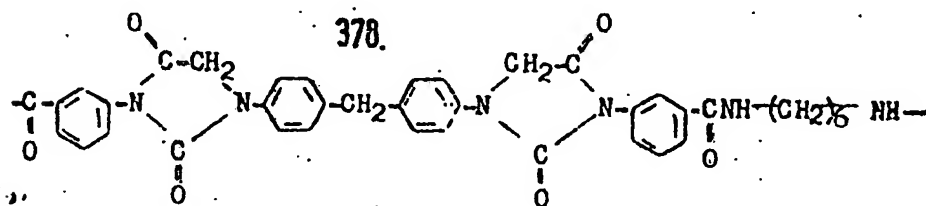
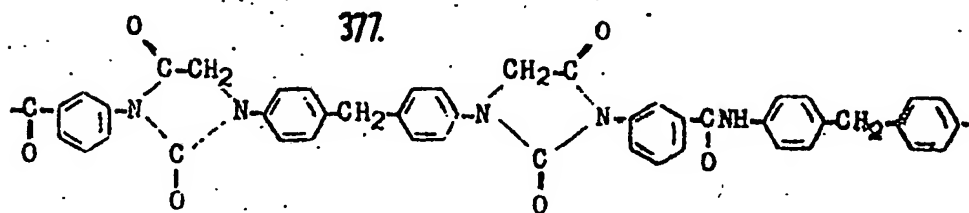
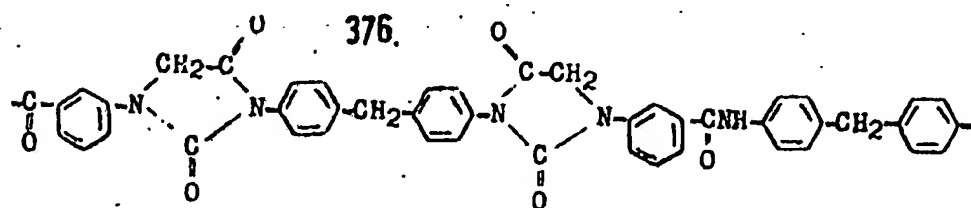
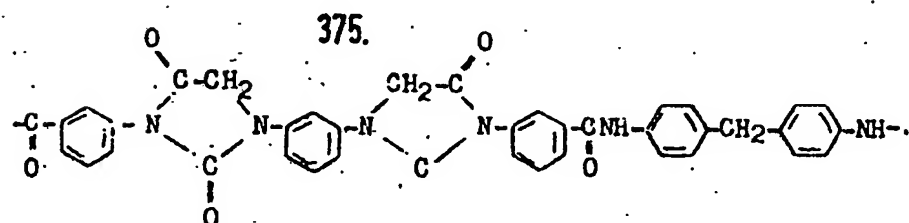
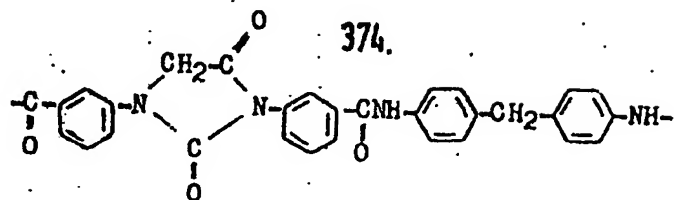
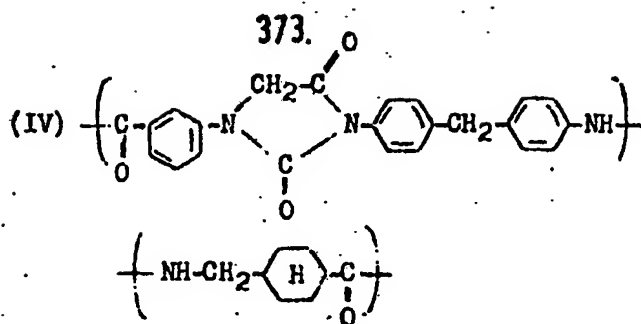


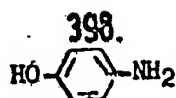
8,56 g (0,04 mol)

363.

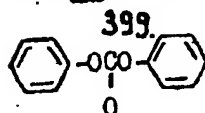


7316064

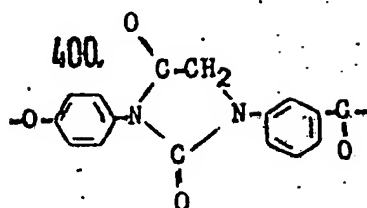




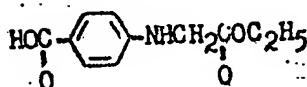
1,09 g (0,01 mol)



4,28 g (0,02 mol.)



401.



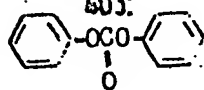
2,23 g (0,01 mol)

402.

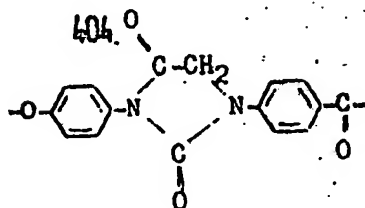


1,09 g (0,01 mol)

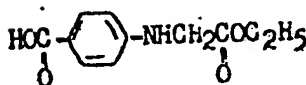
403.



4,28 g (0,02 mol)

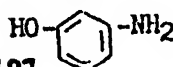


405.



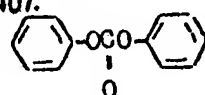
2,23 g (0,01 mol)

406.

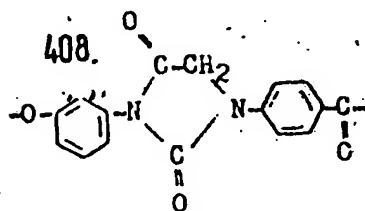


1,09 g (0,01 mol)

407.

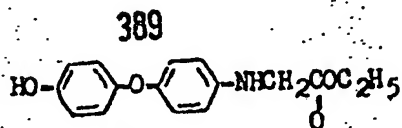
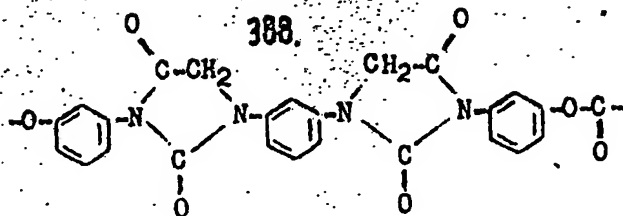


4,28 g (0,02 mol)

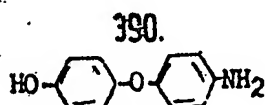


7316064

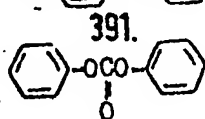
Toijin



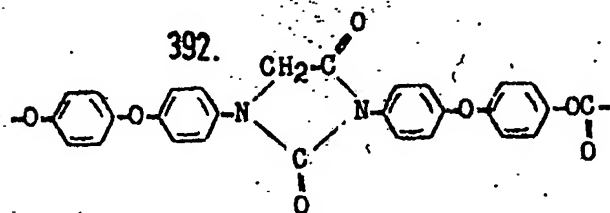
2,87 g (0,01 mol)



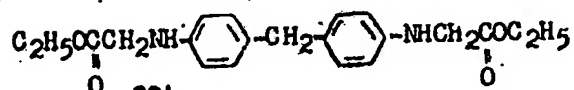
2,01 g (0,01 mol)



4,28 g (0,02 mol)

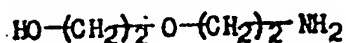


393.

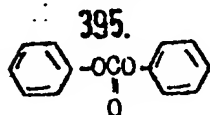


3,70 g (0,01 mol)

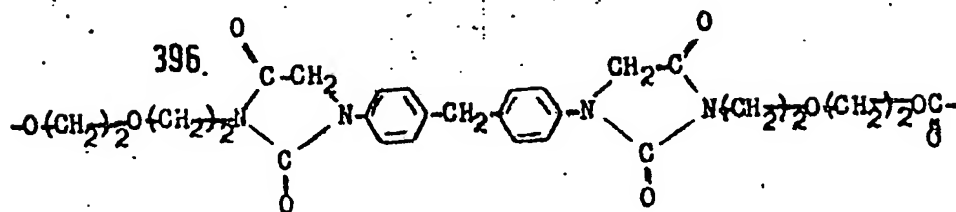
394.



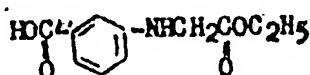
2,10 g (0,02 mol)



6,42 g (0,03 mol)

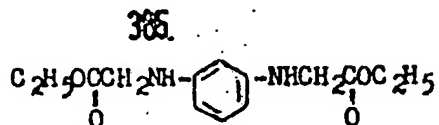
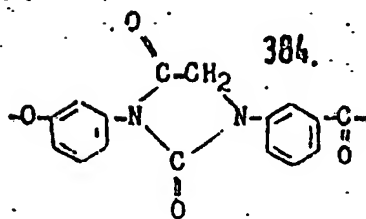
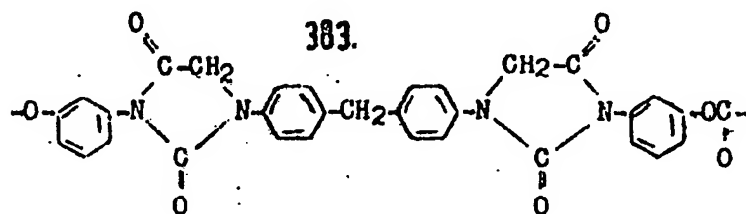
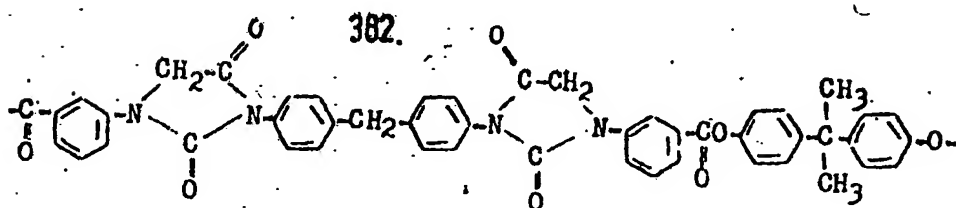
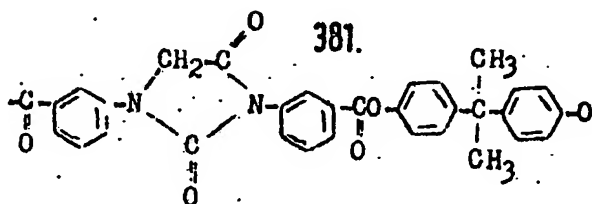
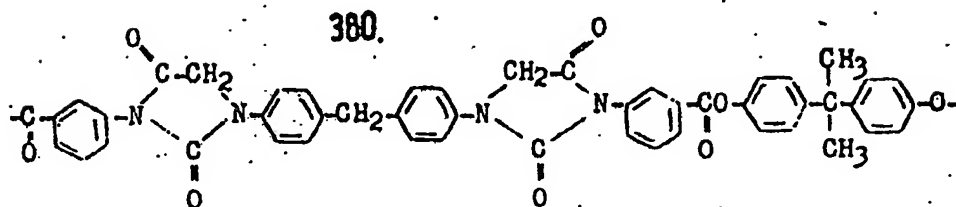
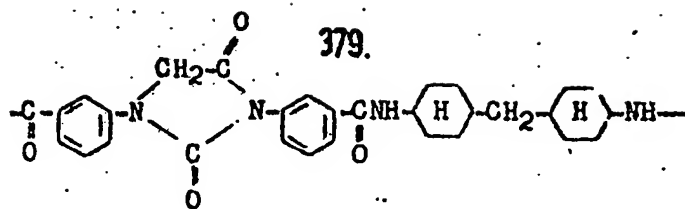


397.



2,23 g (0,01 mol)

7316064



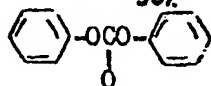
2,80 g (0,01 mol)

386.



2,18 g (0,02 mol)

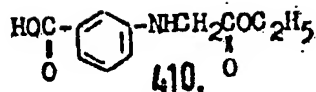
387.



6,42 g (0,03 mol)

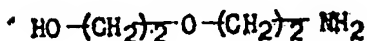
7316064

409.



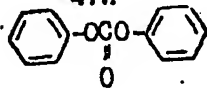
2,23 g (0,01 mol)

410.



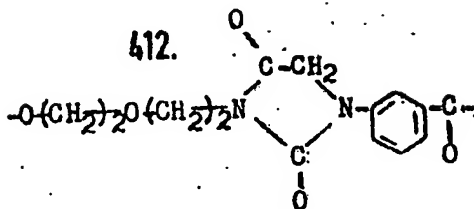
1,05 g. (0,01 mol)

411.

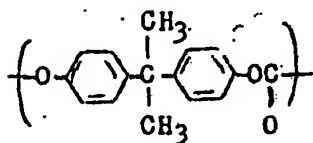
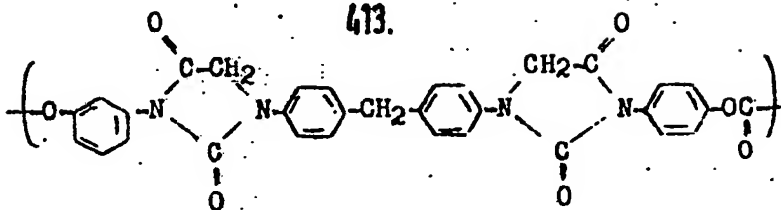


4,28 g (0,02 mol)

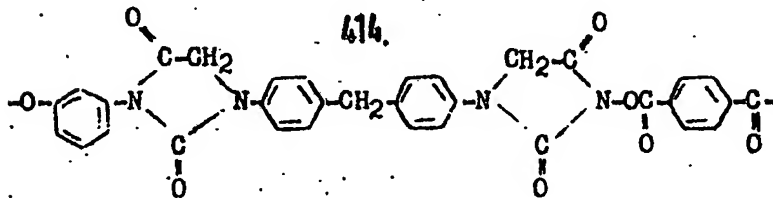
412.



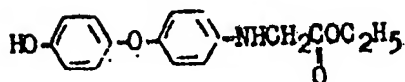
413.



414.

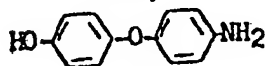


415.



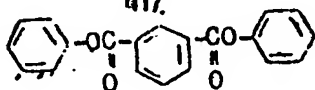
2,87 g (0,01 mol)

416.



2,01 g (0,01 mol)

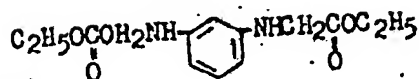
417.



3,18 g (0,01 mol)

7316064

430.



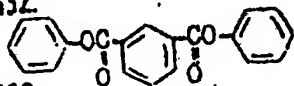
2.80 g (0.01 mol)

431.



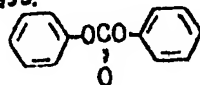
2.18 g (0.02 mol)

432.



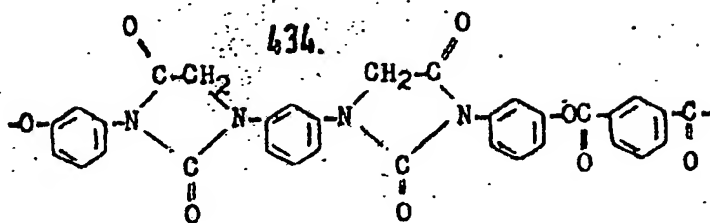
3.18 g (0.01 mol)

433.



4.28 g (0.02 mol)

434.



435.



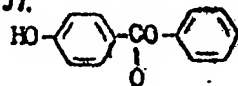
2.23 g (0.01 mol)

436.



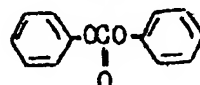
1.09 g (0.01 mol)

437.



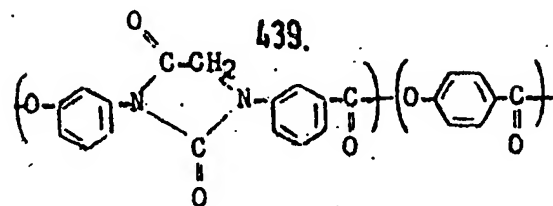
2.14 g (0.01 mol)

438.



4.28 g (0.02 mol)

439.



7316064

Toijin Ltd.